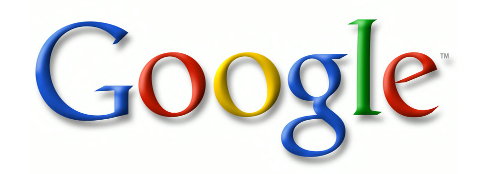


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

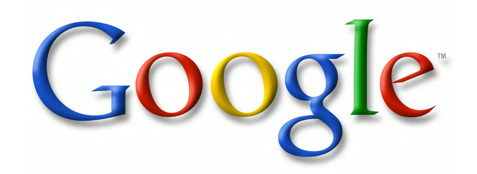
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

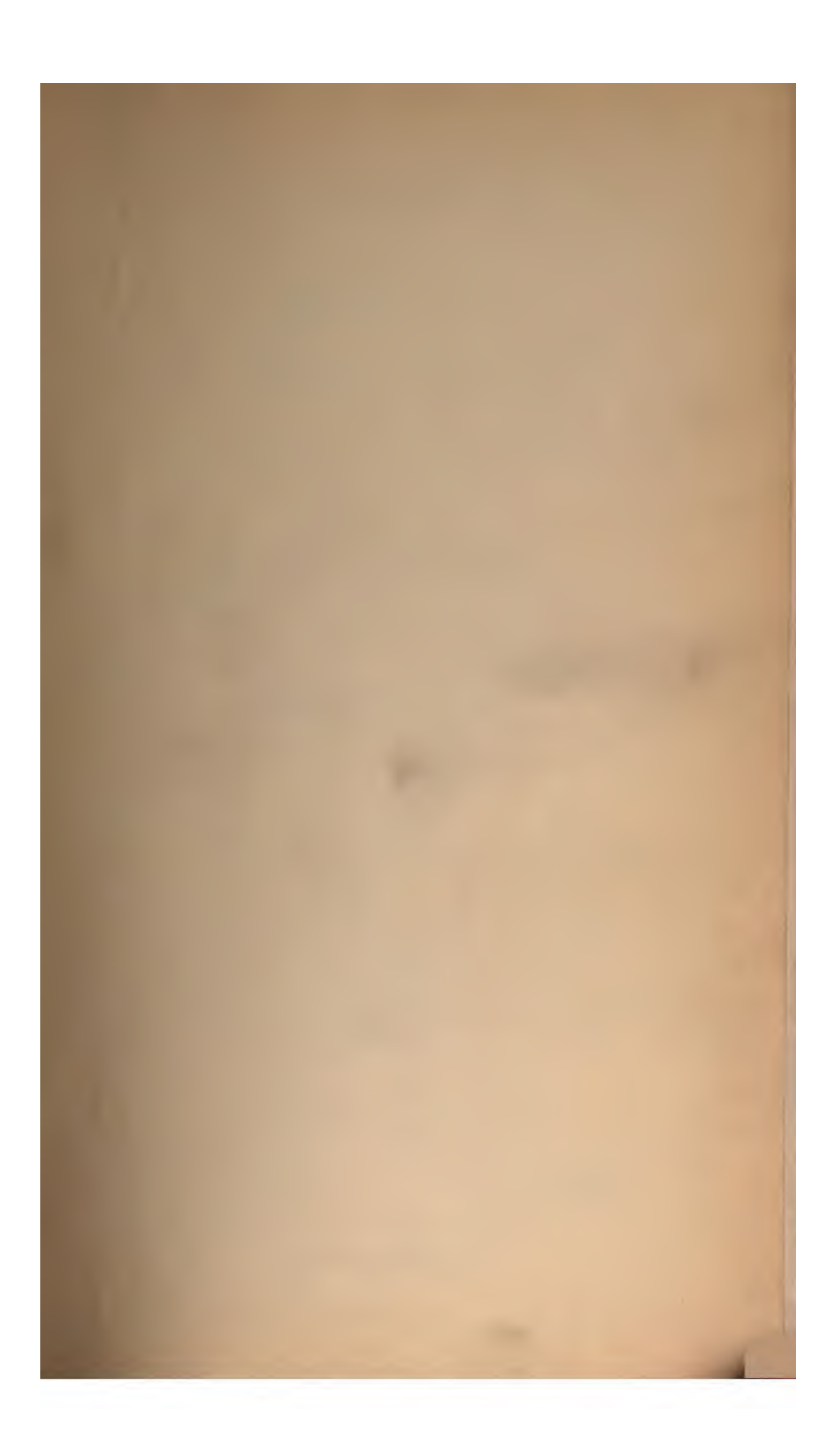
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06907050 0











JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

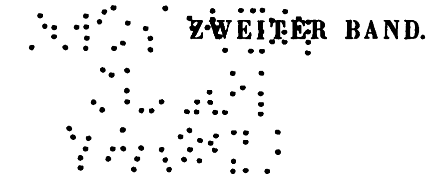
UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1862.

ZWEITER BAND.



LEIPZIG 1862.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

86

SECHS UND ACHTZIGSTER BAND.

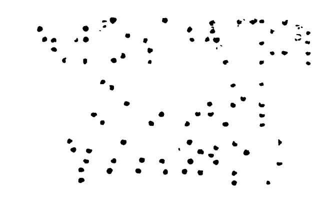
Mit 5 Steindrucktafeln.

LEIPZIG 1862.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L



Inhalt

des sechs und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

865
9x

I.

Ueber die Zusammensetzung des Turmalins, des Glimmers, der Hornblende und des Staurolithes.

Von
Alexander Mitscherlich.

Leider ist es Rammelsberg bei seinen vorzüglichen Untersuchungen über die Zusammensetzung des Turmalins nicht möglich gewesen genau Eisenoxyd und Eisenoxydul in diesem Mineral zu bestimmen, und er selbst erklärt: „Die directe Bestimmung beider Oxyde des Eisens, so sorgfältig sie auch versucht wurde, ist gewiss nicht immer richtig ausgefallen.“ Es wurde, um die Zusammensetzung des Turmalins zu erklären, von Rammelsberg angenommen, dass er aus einem Atom halbkieselsaurem Monoxyd und n Atomen drittelkieselsauren Sesquioxyden bestehe ($\dot{R}_2\ddot{Si} + n \left.\begin{matrix}\dddot{\bar{R}}\\ \dddot{\bar{B}}\end{matrix}\right\} \ddot{Si}$), wobei die Thonerde von der Borsäure vertreten wird. Naumann nahm an, dass der Turmalin aus zwei Verbindungen von der Zusammensetzung $\dot{R}_2\ddot{Si} + 2\dddot{\bar{R}}\ddot{Si}$ und $\dot{R}\ddot{Si} + 5\dddot{\bar{R}}\ddot{Si}$ bestehe, die in verschiedenen Verhältnissen in den Turmalinen zusammen krystallisiren. Um die Richtigkeit dieser Annahmen weiter zu prüfen war es von besonderer Wichtigkeit die Turmaline auf Eisenoxyd und Eisenoxydul zu untersuchen. Da man so grosses Vertrauen in die Untersuchungen von Rammelsberg setzen kann, und er die Turmaline sehr sorgfältig untersucht hat, so lege ich die Untersuchung desselben meiner Arbeit zu

Grunde. Die Methode, das Mineral durch Schwefelsäure und Wasser zu zerlegen, die ich früher angedeutet habe, liess eine sichere Bestimmung der Oxydationsstufen des Eisens zu.

Ungefähr ein Grm. gut geschlämmter Turmalin wurde mit 9 C.C. Schwefelsäure und 6 C.C. Wasser in ein Rohr von schwer schmelzbarem, böhmischen Glase eingeschlossen und einer Temperatur von 220° — 240° während ungefähr sechs Stunden ausgesetzt. Im Anfang der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf den Turmalin wurde das Rohr von Zeit zu Zeit etwas geschüttelt um das Festsetzen der Kieselsäure zu verhindern, welche, wenn man das Rohr ruhig lässt, leicht den noch unzersetzten Turmalin so einhüllt, dass die Schwefelsäure nicht auf ihn wirken kann. Das Schütteln konnte man bei der Einrichtung des Metallbades leicht und, da der Druck der Dämpfe bei dem hohen Kochpunkt der Mischung nicht gross ist, auch ohne Gefahr vornehmen. Nach der angegebenen Zeit war das Mineral vollständig aufgeschlossen. Je feiner der Turmalin geschlämmt war, desto schneller fand natürlich die Zersetzung statt. Auffallend ist die Erscheinung, dass, während die Mischung das Glas bei 240° gar nicht angreift, diess durch das Wasser und besonders durch den Wasserdampf schon bedeutend zersetzt wird. Bei einem Versuch, den ich desswegen anstellte, wurden zwei Glasröhren von demselben Stück, in denen Wasser und die erwähnte Mischung eingeschlossen waren, während drei Stunden einer Temperatur von 220° — 270° ausgesetzt. Das Glas war durch die Mischung nicht im Mindesten angegriffen, durch die Einwirkung des Wassers aber hatte sich Kieselsäure in nicht unbedeutender Menge vom Glase losgelöst, die in der Flüssigkeit schwamm.

Die zersetzte Masse wurde in eine Platinschale gegossen, stark mit Wasser verdünnt, und das Eisenoxydul durch eine Lösung von übermangansaurem Kali bestimmt. Durch einen Zusatz von Flussäure wurde die Kieselsäure gelöst. Blieb etwas ungelöst, so wurde diess abfiltrirt, geglüht, gewogen und untersucht, ob es unzersetztes Mineral, oder eine schwer lösliche Kieselfluor- oder Fluorverbindung war.

Die Lösung wurde dann in einen Kolben gegossen, mit 3 Grm. ausgewalztem, vollständig eisenfreien Zink versetzt, und der Wasserstoffentwicklung wenigstens während 2½ Stunden ausgesetzt. Der Kolben war nicht ganz dicht verkorkt, so dass das Wasserstoffgas noch entweichen konnte.

Nach dieser Zeit wurde das Zink durch Kochen der Flüssigkeit vollständig gelöst, der Kolben fest verkorkt, und das Eisenoxydul nach dem Erkalten der Lösung wieder durch übermangansaures Kali bestimmt.

Das aufgeschlossene Mineral bedarf eines grossen Zusatzes von Wasser, weil in sehr sauren oder durch sehr concentrirte Lösungen das übermangansaure Kali reducirt wird. Eisenoxyd wird durch Hindurchleiten von Wasserstoff nicht im Geringsten reducirt, es wirkt also der Wasserstoff nur bei seiner Ausscheidung aus dem Wasser auf das Eisenoxydul ein. Eine neutrale schwefelsaure Eisenoxydlösung wird durch Zink so zersetzt, dass sich unter Entwicklung von Wasserstoff Zink auflöst, ein Theil des schwefelsauren Eisenoxyds sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul reducirt, und aus dem anderen Theil das Eisenoxyd niederfällt. Die Flüssigkeit muss, nachdem die Einwirkung des Wasserstoffgases die angegebene Zeit gedauert hat, noch während das Zink das Wasser zersetzt, gekocht werden, bis alles Zink aufgelöst wird, weil beim Stehenlassen der Flüssigkeit ohne Entwicklung von Wasserstoffgas das Eisenoxydul auf Kosten der Luft sich wieder oxydirt, und weil sich metallisches Eisen auf das Zink niederschlägt, das durch das Kochen wieder aufgelöst wird; absorbirter Wasserstoff, der einen Theil des übermangansauren Kalis reduciren würde, wird ferner durch das Kochen entfernt. Die Quantitäten des niedergeschlagenen Eisens sind oft ziemlich bedeutend.

Die Turmaline, die ich anwandte, sind von Hrn. Prof. Rammelsberg untersucht, und ich verdanke sie der grossen Güte des Herrn Prof. G. Rose. In der Auswahl derselben hat mich hauptsächlich das frische Aussehen des Minerals geleitet. Bei der Untersuchung des Turmalins habe ich folgende Resultate erhalten:

	$\dot{\mathrm{Fe}}$ Nach meiner Bestimmung.		$\overline{\overset{\dots}{\mathrm{Fe}}}$	$\dot{\mathrm{Fe}}$	$\overline{\overset{\dots}{\mathrm{Fe}}}\,\dot{\mathrm{Fe}}$ auf $\dot{\mathrm{Fe}}$ ber.
	I. Vers.	II. Vers.	Nach Rammelsberg.		
Turmalin von Godhaab in Grönland	4,16		4,63	0,25	4,42
Turmalin vom St. Gotthard	5,66	5,39	6,36	1,51	7,24
Turmalin von Bovey-Tracy	16,30	16,06	9,33	6,19	14,59
Turmalin vom Sonnenberge bei Andreasberg	17,29	17,14	8,13	9,62	16,94
Turmalin von Sarapulsk bei Musinsk	7,54	7,65 7,57	6,35	3,84	9,55
Turmalin von Brasilien . .	6,74	—	5,13	2,00	6,62

Kleine Mengen von Eisenoxyd, die vom Oxydiren des Oxyduls durch die Luft beim Eingiessen des zersetzten Turmalins in die Schale herrührten, habe ich nicht angeführt, sie betrugen meist nur 0,25 p.C. und nie über 0,75 p.C. Man kann diese Mengen wohl mit Recht der oxydirenden Wirkung der Luft zuschreiben, da sie bei einem und demselben Turmalin bei verschiedenen Versuchen sehr ungleich waren.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die von mir untersuchten Turmaline kein Eisenoxyd und kein Manganoxyd enthalten, und man darf wohl mit Recht aus ihnen folgern, dass in allen Turmalinen sich nur Eisenoxydul und Manganoxydul befindet. Manganoxyd kann nicht in ihnen enthalten sein, weil es sich bei Gegenwart von Eisenoxydul zu Manganoxydul reducirt, und Eisenoxyd gebildet haben würde.

Durch diese Versuche verändern sich die von Rammelsberg gefundenen Formeln des Turmalins mit Ausnahme des Magnesia-Turmalins bedeutend.

Berechnet man das Eisenoxyd der Analysen der Eisen- und der Magnesia-Eisen-Turmaline von Rammelsberg zu Eisenoxydul und rechnet den dadurch entstandenen Verlust

zur Borsäure, so bekommt man für die Sauerstoffmengen folgende Zahlen:

Nummern der Analysen in Rammelsberg's Mineral-Chemie.	*Eisen-Turmalin.*							
	$\dot{R}$	$\dot{R}$ nach meiner Unters.	$\dddot{Al}$	$\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	$\dddot{B}+\ddot{Si}$	$\dddot{B}+\dddot{Al}$	$\dot{R}+\dddot{Al}+\dddot{B}$
	1 :	1 :	3 :	1 :	4 :	5 :	4½ :	5½
3b.	4,84	5,13	15,46	5,92	19,22	25,14	21,38	26,51
6	4,70		16,06	6,02	18,57	24,59	22,08	26,78
7b.	4,71	4,77	15,38	5,81	18,97	24,78	21,19	25,96
8	4,11		16,58	6,44	19,18	25,62	23,02	27,13
9	4,81		15,86	5,98	19,39	25,37	21,84	26,65
10	4,35		15,99	6,24	19,97	26,21	22,29	26,58
	Magnesia-Eisen-Turmalin.							
3	5,67	5,65	15,52	5,38	19,59	24,97	21,51	27,18
4	5,09		16,17	6,06	19,98	26,04	22,23	27,32
5c.	5,23	4,86	15,07	6,63	19,74	26,37	21,70	26,93
6	5,11		14,60	6,50	19,28	25,78	21,10	27,21
7	6,16		13,87	6,78	19,34	26,12	20,65	26,82
8a.	6,26		14,41	6,04	19,48	25,52	20,45	26,71
8b.	6,75		15,16	4,12	19,00	23,12	19,28	26,03
9	6,57		14,21	5,69	18,85	24,54	19,90	26,47

Geht man von dem Sauerstoff der Monoxyde der Eisen-Turmalin-Analysen, in denen von mir das Eisenoxydul bestimmt ist, als Einheit aus, und berechnet die Verhältnisse von

$$\dot{R} : \dddot{Al} : \dddot{B} : \ddot{Si} : \dddot{B}+\ddot{Si} : \dddot{B}+\dddot{Al} : \dot{R}+\dddot{B}+\dddot{Al}$$

so sind
diese in 3b. 1 : 3,00 : 1,15 : 3,74 : 4,89 : 4,15 : 5,15
in 7b. 1 : 3,22 : 1,22 : 3,98 : 5,10 : 4,44 : 5,44

Die Berechnung zeigt, das diese Eisen-Turmaline eine gleiche Zusammensetzung haben. Vier Formeln kann man

nach den Zahlen aufstellen, die alle den Sauerstoffverhältnissen nahe entsprechen. Sie entstehen dadurch, dass man Borsäure als Säure und als Basis ansehen kann. Rechnet man die Borsäure zu den Basen, so ist nach den Analysen das Sauerstoffverhältniss von $\dot{R} : \dddot{\bar{R}}(\dddot{B}) : \dddot{Si}$ wie $1 : 4\frac{1}{2} . 4$; diesem Verhältnisse entspricht die Formel: $\dot{R}_2\dddot{Si} + 3\dddot{\bar{R}}(\dddot{B})\dddot{Si}$; rechnet man die Borsäure zu den Säuren, so kann sie entweder selbsständig in den Turmalinen enthalten sein, oder als Vertreterin der Kieselsäure auftreten. Bei letzterer Annahme würde man entweder die Kieselsäure mit drei Atomen Sauerstoff oder die Borsäure mit zwei Atomen Sauerstoff verbunden sich denken müssen, da diess nach den neueren Untersuchungen nicht mehr anzunehmen ist, so haben die Formeln, die $3\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}_2\dddot{Si}(\dddot{B})_2$ und $2\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}_2\dddot{Si}_3$ lauten würden, wenig Wahrscheinlichkeit, obgleich gerade diese Formeln den gefundenen Werthen am meisten entsprechen würden, weil ein Ueberschuss des Sauerstoffs der Kieselsäure durch fehlenden Sauerstoff der Borsäure ergänzt wird und umgekehrt. Die Borsäure als selbstständige Säure aufzufassen, ist nicht gut annehmbar, weil das Verhältniss des Sauerstoffs der Borsäure zu dem der anderen Bestandtheile des Turmalins zu wenig constant ist, und weil die so berechnete Formel $3\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}_2\dddot{Si}_3 + \dddot{\bar{R}}\dddot{B}$ viel weniger mit den gefundenen Werthen übereinstimmt, als die anderen Formeln.

Es folgt aus diesen Betrachtungen, dass, so lange man keine Beweise hat, dass es kieselsaure und borsaure Verbindungen giebt, die isomorph sind, die Formel $\dot{R}_2\dddot{Si} + 3\dddot{\bar{R}}(\dddot{B})\dddot{Si}$, als Formel für diese Turmaline anzusehen ist.

In den anderen Eisen- und Eisenmagnesia-Turmalinen, in denen der Eisenoxydulgehalt von mir nicht bestimmt wurde, ist das Sauerstoffverhältniss dem von mir untersuchten so annähernd, dass die Abweichungen dem Chlor, dem Fluor und der Phosphorsäure grossen Theils zuzuschreiben sind, die bei Berechnung der Formel nicht berücksichtigt wurden.

Die Sauerstoffmengen der übrigen Turmaline sind nach Rammelsberg's Analysen, nachdem das Eisenoxyd zu

Eisenoxydul berechnet und der dadurch entstandene Verlust zur Borsäure hinzugefügt war, folgende:

Nummern der Analysen in Rammelsberg's Mineral-Chemie.	$\dot{R}$	$\dot{R}$ Nach meiner Unters.	$\dddot{Al}$	$\dddot{B}$	$\ddot{Si}$	$\dddot{B}+\ddot{Si}$	$\dddot{B}+\dddot{Al}$	$\dot{R}+\dddot{B}+\dddot{Al}$
	1 :	1 :	3 :	1 :	4 :	5 :	4½ :	5½
	Magnesia-Turmaline.							
1	6,92		14,62	5,76	20,18	25,94	20,38	27,30
2	5,55		15,97	6,55	19,78	26,33	22,52	28,07
3	6,41		14,41	6,44	19,65	26,09	20,85	27,26
4	5,52		15,48	6,98	19,91	26,89	22,46	27,98
5	5,84		14,56	6,45	20,27	26,72	21,01	26,85
6	5,63		15,71	6,09	19,71	25,80	21,80	27,43
	Eisen-Mangan-Turmaline.							
3	4,19	3,75	16,32	5,07	19,09	24,16	21,39	25,72
4	4,87		16,04	5,72	19,07	24,79	21,76	26,63
5	3,85		17,42	5,63	19,84	25,47	23,05	26,90
6	3,51		18,68	5,63	20,00	25,63	24,31	27,82
7b.	3,55	3,57	17,93	5,38	20,03	25,41	23,31	26,86
8b.	2,83		17,74	5,59	20,92	26,51	23,33	26,16
	Mangan-Turmaline.							
2	1,82		20,45	5,37	20,40	25,85	26,19	28,01
3	2,04		20,16	6,27	19,91	26,18	26,43	28,47
6	2,13		20,53	4,28	19,94	24,23	24,82	26,95
7b.	1,38		19,54	5,95	21,38	27,33	25,49	26,87

Vergleicht man die Sauerstoffmengen der Magnesia- und der Eisen-Mangan-Turmaline mit denen der Eisen-Turmaline, so liegen die Sauerstoffmengen der Magnesia und der Eisen-Mangan-Turmaline mit Ausnahme von 8b. wohl so nahe denen der Formel, dass man die Unterschiede eines Theils dem Chlor, Fluor und der Phosphorsäure, die nicht bei der Sauerstoffbestimmung in Rechnung gebracht sind, zuschrei-

ben kann, anderen Theils aber auch in den Magnesia-Turmalinen der Bestimmung der Magnesia und in den Eisen-Mangan-Turmalinen der Methode der Bestimmung des Mangans und des Lithions schuld geben muss, die alle sehr schwer von der Thonerde zu trennen sind.

Die Abweichungen der Analyse von der Formel sind nur in den Monoxyden und in den Sesquioxyden von Bedeutung. Bei den Magnesia-Turmalinen ist meist um so viel Magnesia zu viel als Thonerde und Borsäure zu wenig vorhanden ist, und umgekehrt bei den Mangan-Eisen-Turmalinen ist um so viel Thonerde und Borsäure zu viel als Lithion oder Mangan zu wenig ist. Es geht daraus hervor, dass das Verhältniss der Basen mit der Borsäure zur Kieselsäure in allen Turmalinen dasselbe ist; es entspricht das Verhältniss dem von 11 : 8. Rammelsberg nimmt für die Magnesia-Turmaline die von mir auch für die übrigen Turmaline aufgestellte Formel an.

In beiden Gruppen kommen Analysen vor, deren Sauerstoffmengen denen der entwickelten Formel sehr nahe kommen, so z. B. in den Magnesia-Turmalinen 2 und 4, in den Mangan-Turmalinen 4, in welchen das Sauerstoffverhältniss von $\dot{R} : \dddot{Al} + \dddot{B} : \ddot{Si}$ wie 1,13 : 4,55 : 4,00, wie 1,09 : 4,44 : 4,00, und wie 1,02 : 4,56 : 4,00 ist.

Die Sauerstoffmengen der Monoxyde und der Sesquioxyde der Analysen der Mangan-Turmaline, so wie des Eisen-Mangan-Turmalins 8b. zeigen zu grosse Abweichungen von der Formel, als dass man diese als Fehler der Methode der Analysen betrachten könnte. Jedoch spricht die auffallende Thatsache, dass sich in diesen Analysen wieder die Summe der Sauerstoffmengen der Basen zu denen der Kieselsäure verhält wie 11 : 8, also eben so wie in allen anderen Turmalinen, doch sehr dafür, dass diese Turmaline in irgend einen Zusammenhang mit den übrigen gebracht werden können.

Wie schwierig die Untersuchung der Mangan-Turmaline ist, geht daraus hervor, dass die verschiedenen Analytiker bei diesen Turmalinen die verschiedensten Werthe gefunden

haben, während in den anderen Turmalin-Analysen eine viel grössere Uebereinstimmung herrscht.

Wollte man eine Formel für diese Turmaline nach den Analysen aufstellen, so würde das Verhältniss von $1\,\dot{R} : 4\,\dddot{R}(\dddot{B}) : 5\,\ddot{Si}$ dem Sauerstoffverhältniss der Analysen sehr nahe kommen, was der Formel $\dot{R}\ddot{Si} + 4\dddot{Al}(\dddot{B})\ddot{Si}$ entsprechen würde.

Eine abermalige Untersuchung der Mangan-Turmaline wäre wohl sehr wünschenswerth. Die Aufschlussmethode durch Schwefelsäure und Wasser erleichtert die Analysen sehr.

Herrmann wollte Kohlensäure in den Turmalinen gefunden haben; durch die von mir angewendete Methode des Aufschlusses hätte ich jede Spur von Kohlensäure bemerken müssen; es ist nicht die geringste Menge in den Turmalinen enthalten.

Beim Oeffnen des Rohrs bemerkte ich bei allen Turmalinen den Geruch nach Chlorwasserstoff, ich bestimmte desshalb in dem Turmalin von Gouverneur den Chlorgehalt und fand 0,93 p.C.

Durch Spectralanalysen, deren Ausführung ich später anführen werde, fand ich im Turmalin von Bovey-Tracy und von Sarapulsk Lithion, und zwar nach der Intensität des Spectrums zu urtheilen, gut bestimmbare Mengen, aber nur sehr wenig im Turmalin von St. Gotthard und dem von Godhaab. Die anderen Turmaline habe ich nicht spectralanalytisch untersucht.

Das günstige Resultat, das mir die Eisenbestimmung der Turmaline gegeben hat, veranlasste mich verschiedene Glimmer und Hornblenden auf ihren Eisenoxyd- und Eisenoxydulgehalt zu untersuchen.

Es stellte sich bei den Glimmern und den Hornblenden nicht das günstige Resultat heraus, dass in ihnen nur eine Oxydationsstufe des Eisens oder ein constantes Verhältniss von Eisenoxyd und Eisenoxydul vorhanden war. Es hätten desshalb, um die Zusammensetzung der Glimmer und der Hornblenden in dieser Hinsicht festzustellen, alle bisher

analysirten Glimmer und Hornblenden auf die Oxydationsstufen des Eisens untersucht werden müssen. Nur in einigen wenigen aus den verschiedenen Gruppen, in denen viel Eisen enthalten war, habe ich diese bestimmt.

Die Untersuchung wurde ebenso wie bei den Turmalinen angestellt. Die Kali- und Lithion-Glimmer, fein gespalten, gerieben und geschlemmt, schlossen sich ungefähr in drei Stunden bei 220°—240° auf. Die Magnesia-Glimmer, nur wenig gespalten, zersetzten sich in einer Viertelstunde bei 200°.

Die geschlämmten Hornblenden schlossen sich in einer halben Stunde bei 220° auf. Der Arfwedsonit zersetzte sich mit der grössten Schwierigkeit; 10 Stunden bei 220°—240° und 2 Stunden bei 280° waren nöthig, um ihn bis auf einen kleinen Rest zu zerlegen.

Die Untersuchung ergab die auf nebenstehender Tabelle folgenden Resultate.

Setzt man die so bestimmten Oxydationsstufen des Eisens in die bekannten Analysen ein, so weichen zwei Eisenbestimmungen zu sehr von den in den Analysen gefundenen ab, als dass man die untersuchten Stücke als zu derselben Species des Minerals gehörig rechnen könnte; es sind diess die Bestimmungen des Lithion-Glimmers von Altenberg und der Hornblende vom Vesuv. Die Abweichung meiner Eisenbestimmung der Hornblende des Westerwaldes von der von Rammelsberg liegt in meiner Bestimmung; ich konnte mir nur eine Hornblende verschaffen, die sich von den Beimengungen nicht vollständig reinigen liess; ich kann desshalb nur das Verhältniss des Oxyds zum Oxydul in derselben als richtig annehmen und habe diess Verhältniss auf die von Rammelsberg gefundenen Eisenmengen berechnet. Wenn man statt der früheren meine Eisenbestimmungen in die Zusammensetzung aufnimmt, so sind die Sauerstoffmengen und die daraus berechneten Verhältnisse folgende:

	$\dot{\mathrm{Fe}}$ nach meinen Untersuch.	$\dot{\mathrm{Fe}}$	$\dddot{\mathrm{Fe}}$ nach meiner Untersuch.	$\dddot{\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}}$
Kali-Glimmer von Brodbo	5,24	0,00 (Rose)	3,39	8,65 (Rose)
„ „ Cheslew	2,99		2,97	
Lithion-Glimmer vom Altenberg . . .	7,76	0,00 (Turner)	1,66	21,98 (Turner)
„ „ von Zinnwald . . .	10,10	6,80 (Rammelsberg)	1,16	4,68 (Rammelsberg)
Magnesia-Glimmer von Miask im Ural	15,32. 15,39	0,00 (Rose)	2,53. 1,97	19,03 (Rose)
„ „ vom Vesuv . . .	7,03	0,00 (Chodnew)	3,00	11,02 (Chodnew)
Hornblende von Arendal	14,65	14,48 (Rammelsberg)	5,69	6,97 (Rammelsberg)
„ vom Vesuv	19,30	11,03 (Rammelsberg)	9,96	6,00 (Rammelsberg)
„ vom Westerwalde . . .	6,45	9,12 (Rammelsberg) berechnet 7,61	6,63	8,30 (Rammelsberg) berechnet 9,54
„ vom Wolfsberg in Böhmen	2,59	7,18 (Rammelsberg)	13,25	5,81 (Rammelsberg)
Arfwedsonit	5,93	7,80 (Rammelsberg)	25,37	23,75 (Rammelsberg).

$\dot{K}$	$\dot{Fe}$	$\ddot{\bar{R}}$	$\dddot{Si}$		$\dot{K}$	$\dot{Fe}$	$\ddot{\bar{R}}$	$\dddot{Si}$		$\dot{K}$ $\dot{Fe}$	$\ddot{\bar{R}}$	$\dddot{Si}$
Kali-Glimmer von Brodbo.												
1,42	1,44	16,05	23,95	=	1 :	1 :	12 :	18	=	3 :	18 :	27
Lithion-Glimmer von Zinnwald.												
2,32	2,67	10,56	24,15	=	2 :	2 :	9 :	21	=	8 :	18 :	42
Magnesia-Glimmer von Miask im Ural.												
1,45	9,87	6,67	21,87	=	2 :	13 :	9 :	30	=	30 :	18 :	60
Magnesia-Glimmer vom Vesuv.												
1,68	9,25	9,93	21,24	=	1 :	6 :	6 :	13	=	21 :	18 :	39
Hornblende von Arendal.												
0,78	10,30	6,39	24,98	=		5 :	3 :	12	=	30 :	18 :	72
Hornblende vom Westerwalde.												
0,77	10,69	7,81	22,33	=		4 :	3 :	8	=	24 :	18 :	48
Hornblende vom Wolfsberg in Böhmen.												
0,68	9,87	10,67	21,11	=		1 :	1 :	2	=	18 :	18 :	36
Arfwedsonit.												
2,83	2,52	6,61	26,59	=	4 :	4 :	9 :	36	=	16 :	18 :	72

Rammelsberg hat nachgewiesen, dass die Staurolithe nicht, wie man allgemein annahm, Eisenoxyd, sondern grossen Theils Eisenoxydul enthalten.

Um diese interessante Thatsache noch einmal zu prüfen, untersuchte ich diess Mineral auf die Oxydationsstufen des Eisens. Der Staurolith vom St. Gotthard zerzetzte sich leichter als die Turmaline, die andern dagegen schlossen sich erst, während 8 Stunden bei einer Temperatur von 240° bis auf einen kleinen Rest auf, der dann in Rechnung gebracht wurde.

Eisenoxyd ist nach meiner Untersuchung in den Staurolithen gar nicht enthalten.

	$\dot{Fe}$ nach meiner Untersuch.	$\dot{Fe}$ Nach Rammelsberg.	$\ddot{\bar{Fe}}$ Nach Rammelsberg.	$\ddot{\bar{Fe}}$ auf $\dot{Fe}$ ber. und zu $\dot{Fe}$ hinzugefügt. Nach Rammelsberg.
Staurolith vom St. Gotthard	13,58	11,48	4,25	15,30
		11,50	5,21	16,19
„ von Airolo	13,73	10,92	2,40	13,08
„ „ „ andrer Fundort	14,40			
Staurolith aus der Betragne	14,41	10,45	2,84	13,00

Der einzige dieser Staurolithe, von dem man überzeugt sein kann, dass er weder eine Zersetzung erlitten hat, noch fremde Beimengungen enthält, ist der vom St. Gotthard. Die Sauerstoffmengen sind in diesem, wenn man meine Eisenbestimmung in die zweite Analyse von Rammelsberg einsetzt:

$$4{,}07\ \dot{R},\ 20{,}20\ \dddot{\overline{R}},\ 18{,}20\ \dddot{Si} = 3 : 15 : 14.$$

Dafür kann man die Formel setzen:

$$\dot{R}_3\dddot{Si}_2 + 5\dddot{\overline{R}}\dddot{Si}.$$

II.

Beitrag zur Spectralanalyse.

Von

Alexander Mitscherlich.

Bei einer Untersuchung durch Spectralanalyse bemerkte ich bei einer Substanz, die Baryt enthielt, zwei helle, grüne Streifen, die bei Abwesenheit von allen anderen Linien, auf ein neues Metall hinzudeuten schienen.

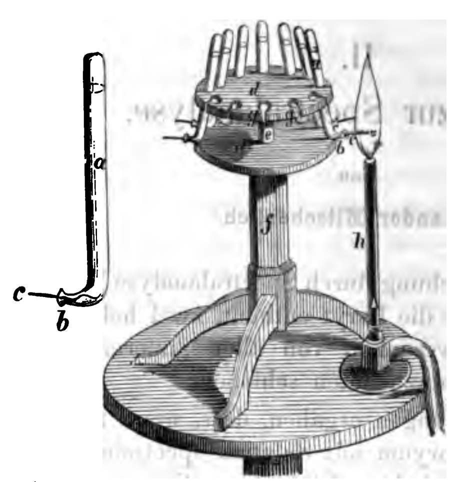
Nähere Untersuchungen ergaben, dass, wenn man eine Auflösung von Chlorbaryum mit Salmiak spectralanalytisch untersucht, man diese beiden Linien zuweilen ganz allein, oft in Gemeinschaft mit den anderen Baryumlinien beobachtet.

Diese Erscheinung erklärte sich durch einen Versuch, den ich nach der Beschreibung des Apparates, dessen ich mich bei diesen Untersuchungen bediente, anführen werde.

Man hatte bei den spectralanalytischen Untersuchungen bis jetzt den Nachtheil, dass man keine constante intensive Flamme erhalten konnte. Die Substanzen auf einem Platindraht in die Flamme gehalten, geben ein schnell vorübergehendes, nicht sehr intensives Licht. Mit Lösungen getränkte Kohlen geben eine sehr lichtschwache und eben-

falls nicht constante Flamme. Um eine mehrere Stunden lang constante, intensive Flamme zu erhalten, benutzte ich folgende Vorrichtung.

In oben zugeschmolzenen Gläschen *a*, die unten umgebogen sind und in eine schmale Röhre *b* auslaufen, ist die Auflösung der Substanz enthalten, die zu den Spectraluntersuchungen angewendet werden soll. In der Röhre *b* befindet sich ein Bündel von ganz feinen Platindrähten *c*, die fest mit einem Platindraht umwickelt und durch Biegung des Bündels in die Röhre hineingeklemmt sind. Dieses Bündel zieht vermöge der Capillarität neue Flüssigkeit an die Stelle der verdampften.



In dem Gestell *d*, in dem die Gläser *a* stehen, ist an der unteren Fläche ein runder Stab *e* befestigt, welcher in die Hülse *f* hineingeht. Es lässt sich dadurch *d* um seine Axe drehen, und man kann so die verschiedenen Platindrahtbündel *c* in die Gasflamme bringen. *g* sind Schlitze, die das Einstellen der Röhren erleichtern; *h* ist ein gewöhnlicher Bunsen'scher Brenner.

Füllt man die Gläser *a* mit einer Auflösung von den Substanzen, die untersucht werden sollen, so werden die Platindrahtbündel bald mit Substanz angefüllt und verlieren dadurch die Fähigkeit, Wasser, das durch sein Verdampfen bei den Erdarten die Spectra hervorbringt, aufzusaugen. Um die Capillarität des Platinbündels stets wirksam zu erhalten, setzte ich zu den Lösungen essigsaures Ammoniak hinzu. Es vergrössert dieses die Intensität der Flamme bedeutend und bewirkt dadurch, dass es verbrennt, ein Herumwerfen der zu untersuchenden Substanz, was eine

vollständig constante und intensive Flamme erzeugt. Eine Mischung von 20 Theilen einer 15 p.C. enthaltenden Lösung von essigsaurem Ammoniak und 1 Theil der concentrirten Salzlösung habe ich als am vortheilhaftesten gefunden. Man muss auf die Stellung der Platindrahtbündel achten, damit nicht zu viel und auch nicht zu wenig Flüssigkeit in dieselben gelange.

Stellt man den Apparat, wenn man ihn nicht benutzt unter eine Glasglocke, so sind die Lösungen vor dem Verdampfen des Wassers in den Platindrahtbündeln geschützt. Bei der Grösse der Gläschen die ich anwandte, hatte ich während 2 Stunden eine vollständig andauernde, sehr helle Flamme.

Will man zwei Spectra vergleichen, die nicht complicirt sind, so bringt man zwei Drahtbündel von daneben stehenden Gläschen, in denen die Flüssigkeiten enthalten sind, in die Flamme zugleich hinein. Sind die Spectra complicirt oder verhindern andere Umstände, sie in einer Flamme zu vereinigen, so stellt man die beiden Flammen hinter einander vor den Spalt und bringt über den vorderen Brenner ein Blech von der Form *a*, das etwas breiter ist als die Flamme, und trennt so beide Flammen vollständig. Bei *b* ist die Mitte des Spaltes; die demselben ferner stehende Flamme schickt über *b* hinweg ihr Licht in den Spalt.

Der Apparat hat neben der constanten Flamme und der grossen Lichtintensität derselben den Vortheil, dass die einzelnen Flammen zu jeder Zeit und ohne Vorbereitung nach einander vor den Spalt gebracht werden können.

Befindet sich in einem Gläschen *a* eine Lösung von 1 Theil essigsaurem Baryt mit 10 Theilen essigsaurem Ammoniak versetzt, die das Baryumspectrum sehr intensiv zeigt, in einem daneben stehenden Gläschen aber Salzsäure, und bringt man, während das Spectrum des Baryums beobachtet wird, das Platinbündel mit der Salzsäure oberhalb des Drahtes, der die Baryumflamme giebt, in die Flamme, so verschwindet augenblicklich das Baryumspectrum, und es bilden sich die beiden erwähnten grünen Linien.

Dasselbe Spectrum erhält man viel bequemer, wenn man eine Mischung von 1 Theil einer concentrirten Chlorbaryumlösung mit 20 Theilen einer Salmiaklösung und 20 Theilen Salzsäure, die ungefähr 20 p.C. Chlorwasserstoff enthält, in die Gläschen bringt.

Wendet man statt des Chlorbaryums Chlorstrontium oder Chlorcalcium an, so bekommt man Spectra*), die von den gewöhnlichen sehr verschieden, aber sehr selten ganz frei von ihnen zu erhalten sind. Ob die Linie *a* des Strontiumspectrums auch dem neuen Spectrum angehört, kann ich nicht entscheiden, denn diese Linie habe ich nie zum vollständigen Verschwinden bringen können. Auch in dem gewöhnlichen Strontiumspectrum sah ich die Streifen *a* in der Mitte mit einer hellen Linie.

Die Flammen dieser neuen Spectra haben schon dem Ansehen nach eine etwas andere Färbung als die gewöhnlichen; besonders schön ist die des Strontiums, die wenig von der Lithiumflamme verschieden ist.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Spectrum der Metalle der alkalischen Erden ein anderes ist als das der Chlormetalle derselben, denn eine Veränderung einzelner Linien des Spectrums durch Salmiak ohne chemische Wirkung findet nicht statt, weil das Spectrum, wenn man das Licht der gewöhnlichen Flammen durch eine Flamme, die Salmiak enthält, gehen lässt, nicht verändert wird.

Es lag nahe, auch die Spectra der mit anderen einfachen Körpern verbundenen Metalle der Erdarten zu untersuchen. Ich suchte mir desshalb das Spectrum von Jodbaryum, Jodcalcium, Jodstrontium durch Jodwasserstoffammoniak, von Schwefelbaryum, Schwefelcalcium duch Schwefelwasserstoffammoniak, von Fluorbaryum, Fluorcalcium durch Fluorwasserstoffammoniak zu verschaffen, erhielt aber entweder kein Spectrum, wenn die Salze nicht flüchtig waren, oder das gewöhnliche Baryum-, Strontium- oder Calciumspectrum, indem die Salze durch den Kohlenstoff oder Wasserstoff der Flamme zersetzt wurden.

---

*) Eine Zeichnung derselben wird dem nächsten Hefte beien. D. Red.

Da letztere Untersuchungen zu keinem Resultat führten, so untersuchte ich andere Metalle mit einfachen Körpern verbunden. Ich habe das Spectrum des Kupfers, des Chlor- und Jodkupfers aufzeichnen lassen, man sieht auf den ersten Blick bei grosser Verschiedenheit doch eine gewisse Aehnlichkeit in den Spectren. Bei den Jod- und Chlorverbindungen treten statt der unklaren Spectren der Metalle mehr scharfe Linien auf.

Das Kupferspectrum erhielt ich durch eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Essigsäure, das Chlorkupferspectrum dadurch, dass ich die Verbindung von Kupferchlorid mit Chlorwasserstoffammoniak in ein kleines Platinnetz brachte und dieses in die Flamme hielt, und das vom Jodkupfer, indem ich Jodkupfer mit einer Lösung von Jodwasserstoffammoniak in das Platinnetz brachte. Schwefelkupfer giebt kein Spectrum.

Das Chlorkupferspectrum zeigte neben den aufgezeichneten ab und zu einzelne feine, helle Linien in Grün, die besonders auftraten, wenn ich statt der Verbindung des Kupferchlorids mit Salmiak nur Kupferchlorid anwandte; ebenso bildeten sich ab und zu bei dem Jodkupferspectrum etwas andere Linien. Es lässt sich diess dadurch erklären, dass Kupferchlorid und Kupferchlorür verschiedene Spectra haben, und dass bei überschüssigem Chlor oder niedriger Temperatur nur das Kupferchloridspectrum entsteht, während bei nicht überschüssigem Chlor oder höherer Temperatur beide Spectra zugleich auftreten.

Auch eine Thatsache darf ich nicht unerwähnt lassen. Es verschwinden nämlich Linien durch Hineinbringen von mehreren Substanzen in dieselbe Flamme, so z. B. wenn man zur Flamme des Chlorstrontiums das Platinnetz mit der Verbindung von Kupferchlorid mit Salmiak bringt, so verschwindet die blaue Linie des Chlorstrontiums.

Um die Spectra von Chlornatrium und Chlorkalium mir zu verschaffen machte ich folgende Versuche. Bei einer Mischung von 1 Theil Chlorkalium mit 10 Theilen einer concentrirten Salmiaklösung und 10 Theilen Salzsäure zeigte sich nur die fast unvermeidliche Natriumlinie, während eine viel verdünntere Lösung von einem Kalisalz ein

deutliches Kaliumspectrum zeigte. Dasselbe wurde durch einen zweiten Versuch bestätigt. Bringt man in eine Flamme, die das Kaliumspectrum zeigt, das Drahtbündel mit Salzsäure und einer Auflösung von Salmiak, so verschwindet sogleich das Spectrum.

Chlornatrium konnte mir, auf diese Weise untersucht, nicht den genügenden Erfolg geben, weil diese Reaction des Natriums zu scharf ist, und schon die geringsten Spuren des Metalls die Natriumlinie hervorbringen. Es wurde desshalb getrocknetes Chlornatrium in eine Porcellanröhre, die von beiden Seiten durch Glasplatten verschlossen war, gebracht und durch eine Temperatur der starken Rothgluth verflüchtigt. Weder die glühenden Chlornatriumdämpfe noch ein Licht, das ich durch die Röhren fallen liess, gaben die Natriumlinie. Es hat demnach weder das Chlorkalium noch das Chlornatrium ein Spectrum.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dsss die Metalle weder überhaupt in allen Verbindungen ein Spectrum geben, noch in den Verbindungen, die ein Spectrum haben, stets dasselbe zeigen, sondern dass das Spectrum davon abhängig ist, ob das Metall selbst dasselbe hervorbringt, oder welche Verbindung erster Ordnung es erzeugt. Ferner kann man wohl mit Recht den Schluss aus diesen Versuchen ziehen, dass jede Verbindung erster Ordnung, wenn sie ein Spectrum hat, das aber natürlich nicht durch Zersetzung der Verbindung durch die Flamme erzeugt sein darf, ein eigenes Spectrum besitzt. Wir kannten bis jetzt nur meist die Spectra der Metalle, weil letztere so leicht durch die Flamme reducirt werden.

Man nahm bisher an, dass die Metalle, in welchen Verbindungen sie auch vorkommen, immer dasselbe Spectrum zeigen; da dieses nach den angeführten Untersuchungen nicht der Fall ist, so muss entschieden werden, ob das gewöhnliche Spectrum durch das Metall selbst oder durch die Sauerstoffverbindung desselben hervorgebracht wird, da nach meinen Untersuchungen die Verbindungen der Oxyde stets dasselbe Spectrum geben. Um diess zu entscheiden, urde folgender Versuch angestellt.

In einem Porcellanrohr, das von beiden Seiten durch Glasplatten verschlossen war befand sich Natron. Das Rohr wurde in einem Zugofen bis zur Rothgluth erhitzt, und sowohl die Dämpfe selbst, als auch das hindurchgehende Licht spectralanalytisch untersucht. Weder die helle noch die dunkle Natriumlinie waren sichtbar. Kohlensaures Natron auf dieselbe Weise untersucht, zeigte ebenfalls keine Natriumlinie. In einer anderen Porcellanröhre, deren Enden durch eingegypste Glasplatten verschlossen waren, befand sich so vor der Oxydation geschützt eine grössere Quantität Natrium. Bei schwacher Rothgluth zeigte sich die Natriumlinie sehr klar und deutlich, und zwar bei durchfallendem Lichte vollständig schwarz, bei Beobachtung der glühenden Dämpfe ziemlich hell.

Es folgt aus diesem Versuche, dass in den Flammen, die durch Natriumverbindungen erzeugt werden, das Natriummetall als solches die Linie hervorbringt; und ferner kann man daraus schliessen, da Natrium fast die grösste Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, dass alle Spectra, die aus Sauerstoffverbindungen entstehen, die Spectra der Metalle selbst sind.

Wie eine solche Reduction stattfindet ist mir nicht gelungen durch Versuche nachzuweisen. Da eine Wasserstoffflamme in Berührung mit Natriumverbindungen das Natriumspectrum giebt, so leitete ich über Natron in einer rothglühenden Porcellanröhre Wasserstoff, erhielt aber kein Spectrum, wahrscheinlich, weil diese Reduction erst bei höherer Temperatur statfindet.

Nach diesen Versuchen kann man die chemische Verwandtschaft der einfachen Körper zu einander bei der Temperatur der Sonnenatmosphäre spectralanalytisch ermitteln. Würde man z. B. das Spectrum einer Chlorverbindung eines Metalls der alkalischen Erden in dem Sonnenlichte beobachten, so würde man daraus schliessen müssen, dass dieses Metall bei einer solchen Temperatur grössere Verwandtschaft zum Chlor hat als Natrium und Kalium, da diese als Metalle in der Sonnenatmosphäre enthalten sind. Und auch umgekehrt wird man von den chemischen Verbindungen, die in der Sonnenatmosphäre vorhanden sind,

auf die Temperatur letzterer schliessen können, wenn wir je im Stande sein werden, eine derselben sich nähernde Temperatur zu erreichen.

Aus der Thatsache, dass Natrium als Metall in der Sonnenatmosphäre vorkommt, folgt, dass kein freier, elektronegativer Körper, wie Sauerstoff, Schwefel u. s. w., in der Sonnenatmosphäre enthalten ist, und nicht einmal so viel von denselben, um alles Natrium zu binden. Daraus ergiebt sich, dass alle Metalle, die durch Natrium aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden, in der Sonnenatmosphäre unverbunden enthalten sind.

Chlor, Brom, Jod, Phosphor u. s. w. werden sich vielleicht durch die neuen Spectra in der Sonnenatmosphäre nachweisen lassen.

Andererseits lässt sich aber aus der Abwesenheit der Linien eines Metalles im Spectrum des Sonnenlichtes nicht auf die Abwesenheit desselben in der Sonnenatmosphäre schliessen; denn es können Metalle, wie z. B. Lithium, mit einem einfachen Körper verbunden in der Sonnenatmosphäre vorhanden sein, ohne dass diese Verbindung ein Spectrum zu geben brauchte.

Es sind in der letzten Zeit mehrere neue Linien in den Spectren aufgefunden worden, zu denen man die einfachen Körper nicht hat finden können. Es ist wohl wahrscheinlich, dass sich solche Linien auf Verbindungen erster Ordnung der bekannten Metalle werden zurückführen lassen. Es kann hier natürlich nicht vom Cäsium und Rubidium die Rede sein, durch deren epochemachende Entdeckung Bunsen ein neues Feld der Wissenschaft eröffnet hat, da diese Metalle und ihre Verbindungen von demselben untersucht worden sind.

III.
Ueber das Gefrieren der Salzlösungen.

Von

Dr. Rüdorff.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. März 1862.)

In einer früheren Mittheilung*) hat der Verf. dargethan, dass aus einer Salzlösung reines Eis gefriert, dass einige Salze als wasserfreie, andere als wasserhaltige auf den Gefrierpunkt des Lösungswassers einwirken. In einer gleichzeitig erschienenen Abhandlung hat dagegen Herr Dufour zu beweisen gesucht, dass aus einer Salzlösung salzhaltiges Eis gefriere, und dass der Salzgehalt dieses Eises von festem Salz herrühre, welches sich zugleich mit dem Eise ausscheide. Das schon früher bekannte Factum, dass der Salzgehalt dieses Eises stets geringer ist als der der anwandten Lösung, und um so geringer ausfällt, je langsamer sich das Eis bildet, soll nach Herrn Dufour darin seinen Grund haben, dass die zurückbleibende Lösung das ausgeschiedene Salz aus dem Eise wieder auflöst. Dass indessen der Salzgehalt dieses Eises von anhaftender oder eingeschlossener Lösung herrührt, wie der Verf. schon früher behauptet, beweisen noch folgende Versuche:

Die Lösung des prachtvoll dichroitischen Doppelsalzes von Magnesiumplatincyanür ist bekanntlich völlig farblos, lässt man eine solche Lösung gefrieren, so ist das entstehende Eis eben so wenig gefärbt wie die Lösung selbst. Erst wenn durch das gebildete Eis eine so grosse Menge Wasser entzogen ist, dass das zurückbleibende Wasser nicht mehr im Stande ist, die ganze Salzmenge in Lösung zu halten, fängt das Eis an sich von ausgeschiedenen Salzkrystallen roth und grün zu färben.

---

*) Dies. Journ. LXXXIV, 50.

Folgender Versuch möchte noch schlagender darthun, dass sich aus einer Salzlösung mit dem Eise nicht Salz in fester Form ausscheidet. Nach der früheren Mittheilung lassen sich alle Salzlösungen unter ihren Gefrierpunkt abkühlen, ohne dass sich Eis in ihnen bildet, eine solche überkältete Lösung verhält sich analog einer übersättigten Salzlösung. Ein Stückchen Eis bringt dann in jenen eine Ausscheidung von Eis hervor, wie ein Krystall des gelösten Salzes in diesen eine Ausscheidung von Salz bewirkt.

Nun gelingt es aber bei einiger Vorsicht, eine übersättigte Lösung von schwefelsaurem Natron auch unter ihren Gefrierpunkt abzukühlen und in einer solchen übersättigten und überkälteten Lösung bringt ein Stückchen Eis nur eine Ausscheidung von Eis aber nicht von Salz hervor, während ein Krystall von schwefelsaurem Natron nur Salz aber kein Eis ausscheidet, was sich leicht daran erkennen lässt, dass das Eis oben schwimmt, während das Salz sich rasch zu Boden senkt. Bewirkt man eine gleichzeitige Ausscheidung von Eis und Salz, so trennen sich beide in derselben Weise. Schiede sich beim Hineinwerfen von Eis zugleich mit diesem nur die geringste Spur von festem Salz aus, so würde diese die ganze Menge Salz, mit welchem die Lösung übersättigt ist, abscheiden.

Der Verf. hat den Einfluss einer grösseren Anzahl von Salzen auf den Gefrierpunkt des Lösungswassers ermittelt und verfuhr hierbei in derselben Weise wie früher, indem er die Lösungen wenige Zehntel Grade unter ihren vorher annähernd ermittelten Gefrierpunkt abkühlte und dann durch ein Stückchen Eis eine geringe Eisbildung veranlasste. Auch bei diesen Versuchen zeigte es sich wie früher, dass eine Proportionalität, zwischen Erniedrigung des Gefrierpunktes und dem Salzgehalt besteht, wenn man annimmt, dass in gewissen Lösungen die Salze als wasserfreie, in anderen als wasserhaltige gelöst sind. So ist z. B. in den Lösungen von Salzsäure die Verbindung $HCl + 12HO$, von Schwefelsäure $SO_3 + 10HO$, von Kupferchlorid $CuCl + 12HO$, Manganchlorür $MnCl + 12HO$, Aetznatron $NaO + 4HO$, Aetzkali $KO + 5HO$, Ammoniak $NH_4O + 2HO$ alten,

Versuche mit Lösungen von Kupferchlorid haben ergeben, dass die Lösung von weniger als 20 p.C. CuCl ein Salz CuCl + 12HO, die salzreicheren ein Salz CuCl + 4HO gelöst enthalten. Diese Veränderung in der Constitution der Lösung, welche sich aus den Gefrierpunkten der Lösungen zu erkennen giebt, ist auch von einer Veränderung in der Farbe der Lösungen begleitet, indem die Lösungen, welche die Verbindung CuCl + 12HO enthalten blau, dagegen die mit CuCl + 4HO grün sind. Eine ähnliche Veränderung in der Constitution der Lösungen, freilich nicht zugleich von einem Farbenwechsel begleitet, hat der Verf. schon früher beim Kochsalz nachgewiesen, indem dieses bei gewöhnlicher Temperatur als wasserfreies, unter -9^0 C. dagegen mit 4 Aeq. Wasser verbunden gelöst ist.

Die Versuche über das Gefrieren der Lösungen von SO_3 ergeben, dass in ihnen eine Verbindung $SO_3 + 10HO$ gelöst ist. Aus Untersuchungen über das elektrische Leitungsvermögen von Flüssigkeiten geht hervor, dass sowohl Wasser als auch wasserfreie Schwefelsäure äusserst schlechte Leiter der Elektricität sind, dass aus der Verbindung beider ein guter Leiter entsteht, dass aber keineswegs das erste oder zweite Hydrat ein Minimum des Wiederstandes zeigen, sondern dieses ist nach Wiedemann's Bestimmungen für eine Säure der Fall, welche in 100 Theilen Wasser 45,8 Grm. SO_3 enthält. Eine solche Säure entspricht aber fast genau der Formel $SO_3 + 10HO$. Ob diese Uebereinstimmung eine zufällige ist, das muss vorläufig dahingestellt bleiben.

IV.
Ueber die Zusammensetzung niobhaltiger Mineralien.

Von

H. Rose.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. März 1862.)

Die wichtigsten niobhaltigen Mineralien sind die Columbite, die in weit grösserer Menge in der Natur vorzukommen scheinen, als die anderen niobhaltigen Verbindungen, welche grösstentheils zu den mineralogischen Seltenheiten gehören. Mehrere dieser Mineralien sind in dem Laboratorium des Verf. analysirt worden.

Samarskit. — Dieses merkwürdige Mineral, welches zuerst von G. Rose beschrieben und Uranotantal genannt worden ist, ist zu verschiedenen Zeiten in dem Laboratorium des Verf. untersucht worden. Zuerst analysirte es Herr Wornum, uud darauf Herr Peretz. Später wurde der Verf. durch die Liberalität des Herrn v. Samarski in den Stand gesetzt, die Analyse nach verbesserten Methoden wiederholen zu können, was durch Hrn. Chandler geschah.

Der Samarskit ist bis jetzt nur im Ilmengebirge bei Miask im Ural gefunden worden. Er ist unstreitig noch von ursprünglicher Beschaffenheit, und nicht wie so viele Columbite, durch den Einfluss der Atmosphäre und der Zeit zersetzt worden. Desshalb ist es immer von demselben specifischen Gewichte gefunden worden. Dasselbe ist zwischen 5,6 und 5,7. Durchs Glühen erleidet er zwar keine bedeutende Veränderung in seinem äusseren Ansehen, wohl aber eine sehr merkwürdige in seiner Dichtigkeit. Das specifische Gewicht ist nach dem Glühen, während dessen er eine Lichterscheinung zeigt, bedeutend geringer als vor dem Glühen. Es ist dann 5,37 bis 5,4. Die Mineralien, welche eine Lichterscheinung beim Glühen zeigen, haben t immer eine grössere Dichtigkeit nach dem Glühen.

Der Samarskit kommt derb, aber auch krystallisirt vor, und die Krystalle haben ganz dieselbe Form wie der Columbit, von dem er sich aber leicht durch den verschiedenen Bruch unterscheiden lässt. Beide Mineralien sind offenbar isomorph und oft mit einander verwachsen, wie diess schon Hermann bemerkt hat (der indessen den Samarskit Yttroilmenit nennt).

Der Samarskit enthält zwar Unterniobsäure, aber diese ist nicht der einzige wesentliche elektro-negative Bestandtheil desselben. Ausser sehr kleinen Mengen von Wolframsäure und von Zinnsäure enthält er eine bedeutende Menge von Uranoxyd, und zwar an 20 p.C. An Basen enthält er ausser Eisenoxydul und etwas Manganoxydul eine nicht ganz unbedeutende Menge von Yttererde. Der Sauerstoff der Basen, der Yttererde mitbegriffen, ist ein Drittel von dem der Unterniobsäure und des Uranoxyds zusammengenommen (welche beide eine gleiche atomistische Zusammensetzung haben). Die atomistische Zusammensetzung des Samarskits ist also dieselbe wie die des Columbits.

Fergusonit. — Dieses seltene Mineral aus Grönland, schon vor längerer Zeit von Haidinger beschrieben, ist darauf von Hartwall untersucht worden. In neuerer Zeit hat Herr Weber es von Neuem analysirt, und das Resultat seiner Untersuchung stimmt im Wesentlichen mit dem von Hartwall erhaltenen überein; nur dass er die metallische Säure darin für Unterniobsäure erkannte.

Der Fergusonit scheint, wie die Mineralien aus Grönland überhaupt, noch im unzersetzten Zustande vorzukommen, obgleich Haidinger ein anderes specifisches Gewicht desselben angiebt als Weber. Nach ersterem ist dasselbe 5,838; nach letzterem 5,612.

Der Fergusonit enthält neben der Unterniobsäure und kleinen Mengen von Uranoxyd eine wiewohl nicht sehr bedeutende Menge von Zirkonsäure und eine geringe Menge von Zinnsäure. Als Basen enthält er besonders Yttererde, eine kleine Menge von Ceroxydul und eine noch kleinere von Eisenoxydul.

Da die Zirkonsäure eine andere atomistische Zusammensetzung als die Unterniobsäure hat, so kann man nicht an-

nehmen, dass die Basen mit der Zirkonsäure in demselben Verhältniss verbunden sind wie mit der Unterniobsäure. Mit letzterer sind die Basen nicht wie in den Columbiten und im Samarskit zu einem neutralen Salze verbunden, sondern sie bilden ein basisches Salz, und der Sauerstoffgehalt derselben beträgt $\frac{4}{5}$ von dem der Unterniobsäure. Mit der Zirkonsäure hingegen sind die Basen in dem Verhältniss verbunden, dass der Sauerstoff derselben dem der Säure gleich ist, und bilden also auch wohl ein basisches Salz.

Vor einiger Zeit machte A. E. Nordenskjöld bekannt, dass ein dem Fergusonit von Grönland gleiches Mineral auch zu Ytterby in Schweden neben den Yttrotantaliten (welche Tantalsäure und nicht Unterniobsäure enthalten) vorkommt. Nach Nordenskjöld enthält dieser Fergusonit keine Zirkonsäure; auch hat er eine bedeutend geringere Dichtigkeit als der von Grönland. Dieselbe ist nur 4,89. Es ist übrigens der Fergusonit von Ytterby das einzige niobhaltige Mineral, das man bis jetzt in Schweden gefunden hat.

Tyrit. — Dieses Mineral ist für identisch mit dem Fergusonit gehalten worden; eine sorgfältig ausgeführte Analyse von Potyka indessen hat gezeigt, dass es aus Unterniobsäure besteht, die wesentlich mit Yttererde und mit Kali verbunden ist. Es sind nur sehr kleine Mengen von Zirkon-, Wolfram- und Zinnsäure neben der Unterniobsäure im Minerale enthalten, aber ausser den angeführten Basen enthält es noch eine nicht ganz unbedeutende Menge von Uranoxydul, Ceroxydul und Kalkerde, so wie sehr kleine Mengen von den Oxyden des Bleis, des Kupfers und des Eisens (aber nicht des Mangans), so wie von Magnesia. Der Sauerstoff der Basen zusammengenommen verhält sich zu dem der Säuren wie 1 : 1, und dieses Verhältniss ändert sich nicht wesentlich, wenn man im Mineral statt Uranoxydul Uranoxyd annimmt, und dieses als eine Säure betrachtet, welche die Unterniobsäure ersetzen kann; eine Annahme, welche durch die Zusammensetzung des Samarskits gerechtfertigt wird. Wenn aber das Mineral als ein basisch-unterniobsaures Salz betrachtet werden kann, so ist es

kein einfaches, sondern ein Doppelsalz; denn Kali und Yttererde können sich nicht in Verbindungen ersetzen. Der Tyrit besteht daher wesentlich aus basisch-unterniobsaurer Yttererde und basisch-unterniobsaurem Kali.

Der Tyrit enthält auch eine nicht ganz unbedeutende Menge von Wasser. Wenn man dasselbe durch Destillation gewinnt, so enthält es etwas Schwefelwasserstoff und ist durch suspendirten Schwefel milchig. Es rührt diess unstreitig von einer Spur von eingesprengtem Schwefelkies her. Ungeachtet des Wassergehaltes scheint indessen das Mineral noch nicht wesentlich zersetzt zu sein.

In den untersuchten niobhaltigen Mineralien ist die Unterniobsäure mit starken Basen in verschiedenen Verhältnissen verbunden. Es verhält sich die Menge des Sauerstoffs der Unterniobsäure und der ihr atomistisch ähnlich zusammengesetzten Oxyde, wie Uranoxyd, zu dem der Basen

in den Columbiten wie	3 : 1
im Samarskit wie	3 : 1
im Fergusonit wie	3 : 2
im Tyrit wie	3 : 3.

V.

Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure.

Girard (*Compt. rend. LIV, p.* 468) hat ein neues Verfahren hierzu angegeben, welches von der Methode Reynoso's ausgeht, das mit einem bekannten Gewichte von Zinn erhaltene Gemenge von Zinnsäure und phosphorsaurem Zinn zu wägen. Diese Methode leidet, wie der Verf. gefunden hat, an dem Fehler, dass die Zinnsäure fast alles Eisenoxyd und einen Theil der Thonerde mit der Phosphorsäure niederreisst. Man kann diess vermeiden, wenn man den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandelt, welches alles phosphorsaures Zinn wieder löst und somit gestattet die Phosphorsäure direct als phosphorsaure

Ammoniak-Talkerde zu fällen, während Eisenoxyd und Thonerde ungelöst bleiben.

Das Verfahren ist folgendes, wobei neben Phosphorsäure auch Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Talkerde vorausgesetzt werden. Die Substanz, welche frei von Chlorüren sein muss, wird in Salpetersäure gelöst. Man bringt in die Lösung ein bestimmtes Gewicht von reinem Zinn (4—5 Mal so viel als die vorhandene Phosphorsäure betragend), das sich in Zinnsäure verwandelt und alle Phosphorsäure so wie eine grosse Menge Eisen und Thonerde niederschlägt. Man decantirt und wäscht zuletzt auf einem Filter den Niederschlag aus; die Flüssigkeit enthält alle Basen bis auf etwas Eisen und Thonerde. Darauf wird der Niederschlag in etwas Königswasser gelöst, die Flüssigkeit ohne Rücksicht auf die Substanz des Filters und einzelne ungelöste Theilchen mit Ammoniak übersättigt und Schwefelwasserstoff-Ammoniak zugesetzt. Es bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen und Thonerde, den man absetzen lässt, dann abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak wäscht, um ihm die letzten Spuren von Zinn zu entziehen. Man setzt dann zum Filtrate schwefelsaure Magnesia, um den Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia zu erhalten. Das auf dem Filter gebliebene Gemenge von Schwefeleisen und Thonerde wird der Flüssigkeit, welche die übrigen Basen enthält, zugefügt. Das Verfahren ist einfach und in einigen Stunden auszuführen. Es gab bei der Analyse von Gemengen die bestimmte Mengen von Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Talkerde enthielten sehr genaue Resultate, z. B.:

Phosphorsäure:	0,443	statt	0,445
	0,191	„	0,190
Thonerde:	0,126	„	0,125
	0,294	„	0,300 etc.

VI.

Künstlich krystallisirter Hausmannit und Eisenglanz. Pseudomorphosen.

Ueber seine Versuche und Beobachtungen, betreffend die künstliche Nachbildung von Mineralien, deren er schon früher (s. dies. Journ. LXVIII, 129; LXIX, 56. 339) mehrere mitgetheilt, stattet Kuhlmann (*Compt. rend. t. LII, p.* 1283) weiteren Bericht ab.

Durch gegenseitige Einwirkung von Oxyden oder Metallsalzen und Wasserstoffverbindungen der Halogene, des Schwefels, Selens, Phosphors und Arseniks hat der Verf. Verbindungen dargestellt, welche die Krystallgestalt der zur Zersetzung angewendeten metallischen Verbindung beibehielten, also Pseudomorphosen waren.

Aus krystallisirtem Weissbleierz gewann er Chlorblei, Jodblei, Arsenblei, Phosphorblei — alle mehr oder weniger metallisch glänzend; aus Kupferoxydul und krystallisirtem Lasur Schwefelkupfer; aus Krystallen des essigsauren und ameisensauren Bleioxyds Schwefelblei; aus Quecksilbercyanid Schwefelquecksilber. Die anfangs oberflächlichen Umwandlungen dringen zuletzt vollständig durch den Krystall. Sie finden theilweis schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, einige bedürfen höherer Temperatur. — Solcher Pseudomorphosen finden sich bekanntlich schon manche unter den in der Natur vorkommenden Mineralien, und auf sie wird nicht selten der angebliche Dimorphismus von Mineralien zurückzuführen sein.

Die Umwandlung des krystallisirten Braunsteins in Manganoxydul vermittelst Ammoniakgases in höherer Temperatur, und die nachherige Entstehung von Manganoxyduloxyd durch freiwillige Oxydation — unter Beibehaltung der Form des Erzes — hatte der Verf. schon 1846 mitgetheilt. Jetzt hat er schöne und bestimmbare Krystalle von Hausmannit, erhalten durch Zufall. Es war nämlich an einem Ofen, in welchem die Rückstände von der Chlorbereitung (Manganchlorür) mit überschüssiger Kreide geglüht wurden, nach

sechsmonatlicher Arbeit eine Reparatur nothwendig geworden, und dabei zeigten sich in der Nähe des Herdes Höhlungen, die mit glänzenden schwarzen Krystallen ausgekleidet waren, während die Oberflächen der ganzen Masse prächtig blaue Färbung darboten.

Die Krystalle bestanden wesentlich aus $\dot{\mathrm{Mn}}\ddot{\bar{\mathrm{Mn}}}$ und enthielten 3,5 p.C. Eisenoxyd, waren von sehr grosser Härte und gaben ein röthlich-violettes Pulver (wahrscheinlich vom beigemengten Eisenoxyd hervorgerufen). Die Form dieser Krystalle, welche Des Cloizeaux (*Compt. rend. t. LII, p.* 1323) beschreibt, ist die des Graubraunsteins (Manganits $\ddot{\bar{\mathrm{Mn}}}\dot{\mathrm{H}}$) mit theils an diesem natürlichen Mineral schon bekannten Combinationen. Es sind mehrere rhombische Prismen, deren Flächen feine Streifung parallel den Kanten haben, vereinigt mit gerader Endfläche, makrodiagonalem Doma und bisweilen einem auf den scharfen Kanten der Grundform aufgesetzten Rhombenoktaëder. Sie besitzen nach keiner Richtung Spaltbarkeit.

Was die Bildung dieser Krystalle anlangt, so erklärt sie der Verf. aus der gegenseitigen Zersetzung der angewandten Salze, wobei Manganoxydul und Chlorcalcium entstehen, indem das erstere Sauerstoff und Wasser aufnahm, in Manganit überging und beim weiteren Schmelzen sich in Hausmannit mit Beibehaltung der Manganitgestalt umänderte. Dabei hat natürlich die Schmelzbarkeit des Chlorcalciums und dessen allmähliche Verflüchtigung oder Zersetzung die wesentlichsten Dienste zur Bildung der Geoden geleistet. Denn man erhält direct Krystalle von Hausmannit, wenn Chlorcalcium mit Manganoxydul auf einem Röstscherben erhitzt wird, so wie man auch auf dieselbe Art Eisenoxyd in Eisenglanz umwandeln kann.

Gleichzeitig fand der Verf. in seinem Ofen auch strahlige und fasrige Krystalle von Hausmannit und schöne Krystalle von Eisenglanz, von letzterem die schönsten in einer Druse am Mauerwerk, wo wahrscheinlich ein Werkzeug vergessen liegen gelassen war. Sie waren durch eine Schicht krystallisirten Eisensilicats an das Mauerwerk angeschmolzen und enthielten nur Spuren Mangans. Die

Messungen dieser Eisenglanzkrystalle, deren Flächen mit denen des natürlichen durchaus übereinstimmen, hat Des Cloizeaux (*Compt. rend. t. LII, p.* 1325) mitgetheilt.

Um solche Krystallbildungen zu erklären, glaubt der Verf. die Herbeiholung complicirter Reactionen nicht erforderlich; eine in hoher Temperatur schmelzbare Materie, die den Massen leichte Bewegung und Durchdringung poröser Körper gestatte, genüge dazu.

Die oben erwähnte blaue färbende Substanz war mangansaure Kalkerde, welche bisher von mehreren Seiten vergeblich darzustellen versucht worden ist. Augenscheinlich verdankt sie ihre Entstehung dem durch Zersetzung des Chlorcalciums vermöge des Wasserdampfes entstandenen, Kalk, der sich im Ueberschuss des schmelzenden Chlorcalciums löste, und diess scheinen demnach die erforderlichen Bedingungen für die Einwirkungen des Kalks auf Oxydationsstufen des Mangans zu sein. Das Salz ist ultramarinblau und krystallinisch, unlöslich in Wasser, aber dadurch sehr leicht zersetzbar, und verwandelt sich wie alle mangansauren Salze durch Säuren, auch die Kohlensäure der Luft in Uebermangansäure und die bekannten Zersetzungsproducte.

VII.
Bestimmung des Stickstoffs in Eisen und Stahl.

Die räthselhafte Anwesenheit des Ammoniaks, welche Boussingault früher bei seinen Analysen des reinsten Eisens auf nassem Wege (s. dies. Journ. LXXXIV, 98) constatirte, hat von ihm ihre Erklärung durch neue Versuche gefunden (*Compt. rend. t. LIII, p.* 5).

Nachdem mit der grössten Sorgfalt alle in Anwendung kommenden Reagentien geprüft waren, nämlich die zur Lösung des Eisens dienenden Säuren, das destillirte Wasser und das zuvor frisch geschmolzene Kalihydrat, nachdem in einer der Säuren gelöstes Zink bei der Destillation mit

dem Kalihydrat keine Spur Ammoniak gegeben hatte, zeigte sich dennoch beim Destilliren des in einer der Säuren gelösten reinen Eisens mit dem Kalihydrat Ammoniak im Destillat. Wenn aber statt des Kalis Aetzkalk angewendet wurde, blieb das Ammoniak aus. Es konnte also nur in dem angewandten Kali die Quelle des Ammoniaks liegen, und da es nicht organische Substanzen sein konnten, und die Versuche nachwiesen, dass Ausschluss oder Zutritt von atmosphärischer Luft oder Stickstoff während der Lösung in Säure keinen Einfluss hatte, so musste es eine Stickstoffverbindung im Kali von gewisser Beständigkeit sein. Als solche hat sich denn Salpetersäure ausgewiesen, oder vielleicht salpetrige Säure, welche selbst im geschmolzenen Kali bis zu gewisser Grenze der Zeit und Temperatur beim Schmelzen sich erhalten. Die Umwandlung dieser Oxydationsstufen des Stickstoffs in jenem Verfahren setzt aber eine Zerlegung des Wassers voraus, ohne welche Ammoniak sich nicht bilden konnte. Und diese Zersetzung des Wassers wird durch das Eisenoxydul bewerkstelligt. Der Verf. wagt zwar diess nicht direct auszusprechen, da er die isolirte Thatsache nicht beobachtet habe; aber schon Frémy warnt bei ähnlichen Operationen vor der Anwendung salpeterhaltigen Kalis, und Chevreul fügt hinzu (ib. p. 11), dass er unter Einfluss des Lichts die Zersetzung des Wassers durch Thenard's weisses Eisenoxydul constatirt und das dabei aufgesammelte Wasserstoffgas völlig rein befunden habe (90 C.C. nach 8 Monaten).

Die neuen Versuche, welche der Verf. nun mit Hülfe von reinem Kalk statt des Kalis angestellt hat, ergeben keinen Stickstoff im reinen von Peligot dargestellten Eisen und in Draht, der im feuchten Wasserstoff roth geglüht war, und sie zeigten in ihren numerischen Daten völlige Uebereinstimmung mit denen, die er durch Zersetzung des Eisens oder Stahls mittelst Schwefelquecksilbers erhielt. Er fand

	Stickstoff.
in dem Stickstoffeisen Despretz's	0,02655 auf nassem Wege
	0,0266 bei der Schwefelung.

	Stickstoff.	
in Eisendraht (zu Krämpeln)	0,000045	auf nassem Wege
	0,0266	bei der Schwefelung.
„ „ (in feuchtem Wasserstoff geglüht)	0,000050	dito.
„ Eisendraht	0,000075	dito.
„ Claviersaitendraht (Berliner)	0,000070	dito.
„ dito.	0,000086	dito.
„ Stahl (zu Kanonenreifen)	0,000070	dito.

Die Anwesenheit des Stickstoffs im Stahl ist sonach durch neue Versuche erhärtet, aber es versteht sich von selbst, dass auf die obige Art nicht sogleich festgestellt ist, ob und wie viel Stickstoff in den kohligen Bestandtheilen enthalten ist. Man wird stets sowohl die Auflösung des Eisens auf Ammoniak, welches aus den Stickstoffverbindungen des Metalls stammt, wie auch die kohligen Rückstände von der Behandlung mit Säure, für sich auf Stickstoff untersuchen müssen.

VIII.
Stickstoffgehalt der Mineralsubstanzen.

Delesse hat den Stickstoffgehalt einer grossen Anzahl von Fossilien untersucht und dabei die von Peligot modificirte Will-Varrentrapp'sche Methode in Anwendung gebracht (*Compt. rend. t. LI, p.* 286 und 405). Er fand

	Tausendtel Stickstoff.
in schön krystallisirtem grünen Flusspath	0,08
„ (Quarz) Rauchtopas aus Granit	0,20
„ Opal aus Trachyt	0,30
„ „ „ isländ. Geysirn	0,12
„ Chalcedon des Melaphyrs	0,07
„ Aquamarin aus Sibirien	0,04
„ röthlichgelbem Topas von Brasilien	0,22
„ Schwerspath, schön krystallisirt	0,10

	Tausendtel Stickstoff.
in körnigem Gyps von Paris	0,26
„ isländischem Doppelspath	0,15
„ schön krystallisirtem Spatheisenstein	0,19
„ Smithsonit	0,17
„ einem Menschenknochen aus den Katakomben von Paris (über 100 Jahre alt)	32,25
„ einem Knochen des Megatherium } aus Pariser	0,89
„ „ „ „ Paläotherium } Gyps	0,41
„ „ „ der Saurier aus d. Lias	0,20
„ „ Zahn der Höhlen-Hyäne	27,95
„ Fischzähnen aus dem *bone bed* (oberer Keuper)	0,84
„ Fangzähnen des Mastodon (Miocene v. Sansan)	0,56
„ Koprolithen von Tourtia	0,37
„ „ „ Sauriern (Muschelkalk)	0,33
„ Cerithien, devonischen Polypen, Belemniten cca.	0,20
„ Granit der Vogesen	0,15
„ quarzführendem Porphyr	0,17
„ Minette	0,18
„ Dioriten und Melaphyren, theils Spuren, theils	0,06
„ Retinit von Sachsen und Schottland	0,16
„ Obsidian von Mexico	0,04
„ „ „ Volcano	0,11
„ „ „ Island	0,15
„ Basalt mit auskrystallisirtem Augit	0,30
„ Trapp von *Giants causeway*	0,43
„ Kreide von Meudon	0,25
„ bituminösem Kalk von Seyssel	0,28
„ Molasse von Bern	0,27
„ devonischem Sandstein von Alençon	0,29
„ Psammit von Condros	0,51
„ Biliner Tripel	0,48
„ vulcan. Tuff von Herculanum	0,12
„ Dachschiefer von Angers	0,29
„ „ „ Bretagne	0,21
„ bituminösem Schiefer von Rouchamp	0,59
„ silurischem Schiefer von Hellekis	1,44
„ Liasschiefer von Boll	1,80
„ Schiefer von Reutlingen	2,83

Pyroxen, Hornblenden, Granat, Glimmer, Disthen, Staurotit und überhaupt die Silicate enthalten nur äusserst wenig Stickstoff und dasselbe gilt von den wasserhaltigen Silicaten: Talk, Steatit und den Zeolithen. Dagegen finden sich in den Sulfaten ähnlich wie im Schwerspath und in den kohlensauren Kalken, die Stalaktiten bilden, bestimmbare Mengen Stickstoffs.

Euphotid, Variolit und Serpentin enthalten fast eben so viel Stickstoff als granitische Gesteine. Unter den vulcanischen aber sind nur die wasserhaltigen merklich stickstoffhaltig, die andern fast oder ganz frei.

Bemerkenswerth ist, dass das Verwitterungsproduct der krystallinischen plutonischen Gesteine stickstoffärmer ist, so z. B. enthielt Kaolin nur 0,03 Tausendtel Stickstoff — vorausgesetzt, dass sie noch an primärer Lagerstätte liegen. Denn die geschichteten Gesteine, die doch aus Wasser, in denen Thiere lebten, entstanden, enthalten mehr Stickstoff. Diess gilt namentlich von den Thonen und Mergeln, weniger von den Quarzsanden. Dass die Alluvialschichten sehr reich an Stickstoff, ist eine bekannte nicht Wunder nehmende Thatsache.

IX.

Künstliche Bildung von Topas und Zirkon.

Wenn man nach H. Deville und Caron Fluorsilicium über Thonerde gehen lässt, welche sich in einer hellroth glühenden Porcellanröhre*) befindet, so wandelt sich diese völlig in Staurolith um. Es entwickelt sich Fluoraluminium, welches man sammeln kann und welches identisch ist mit dem von Deville bei Darstellung des krystallisirten Siliciums erhaltenen. Dieser Staurolith, welcher

*) Es ist gut an diese Röhre eine andere Röhre aus Gaskohle anzulegen und die Thonerde auch in ein Kohleschiffchen zu bringen.

gerade rhombische Prismen bildet, zeigt Anologien in Form und optischen Eigenschaften mit dem natürlichen Staurolith und ist auch ebenso zusammengesetzt wie dieser:

Kieselsäure	29,1	29,5	SiO_2	30,2
Thonerde	70,9	70,2	$2Al_2O_3$	69,8
	100,0	99,7		100,0

Diese Zahlen entsprechen der mineralogischen Formel $SiAl_2$; er enthält keine Spur Fluor.*)

H. Deville (*Compt. rend. t. LII, p.* 780) füllte nun eine vertical stehende Porcellanröhre mit abwechselnden cylindrischen Schichten von Thonerde und Quarz, mit ersterer beginnend und mit Quarz endigend, und liess auf den hellroth glühenden Röhreninhalt Fluorsilicium einwirken. Die Thonerdeschichten verwandeln sich in Staurolith unter Entweichen von Fluoraluminium, welches aber von der Kieselsäure oder dem Quarz vollständig absorbirt wird und abermals Staurolith bildet unter Regeneration von Fluorsilicium, dieses wirkt wieder auf die nächste Schicht u. s. f., so dass die Thonerde und der Quarz nach dem Versuche beide in Staurolith verwandelt werden. Da die letztere Schicht aus Quarz besteht und kein Fluor in den Substanzen zurückbleibt, so entweicht aus der Röhre ebensoviel Fluorsilicium als man eintreten lässt. Das Fluor hat nur dazu gedient, die beiden feuerbeständigsten und am schwierigsten mit einander zu verbindenden Körper auf einander überzutragen und es genügt eine sehr kleine Menge Fluor die grössten Mengen Kieselsäure und Thonerde in Staurolith umzuwandeln.

Topas. Analysen von Topas gaben dem Verf. folgende Zahlen:

	Topas aus Sachsen.	Topas aus Brasilien.
Kieselsäure	22,3	25,1
Thonerde	54,3	53,8
Silicium	6,5	5,8
Fluor	17,3	15,7
	100,4	

*) Dieser Staurolith kann nicht mit dem natürlichen, der viel Eisen enthält, verwechselt werden; sie scheinen sogar nicht ganz gleiche Krystallform zu haben und der natürliche konnte nie nach diesem Verfahren erhalten werden.

Es schien, als könne sich bei der Einwirkung von Fluorsilicium auf Thonerde Topas bilden, diess ist jedoch nicht der Fall, die Thonerde verwandelt sich nur in Staurolith. Als brasilianischer Topas der Einwirkung des Fluorsiliciums ausgesetzt wurde, verlor derselbe 22 p.C. seines Gewichts; es kann also der Topas nicht durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Thonerde bei hoher Temperatur in der Natur entstanden sein.

Der Topas muss also auf nassem Wege entstanden sein, was auch die von Brewster in demselben gefun denen Flüssigkeiten beweisen; der Verf. hält die flüchtige im Topas vorkommende Substanz für Wasser, Lewy für eine organische und Delesse für eine stickstoffhaltige organische Substanz.

Nun hat aber Deville Vanadin in einer grossen Anzahl wasser- und thonerdehaltiger Substanzen gefunden, z. B. im Gibbsit von Baux und ebenso im Topas (wahrscheinl. brasilian.). Dieser Bestandtheil einer ziemlich grossen Anzahl von Substanzen, welche sich durch Wirkung des Feuers zersetzen oder umbilden, scheint der Beweis dafür zu sein, dass bei der Bildung der vanadinhaltigen Mineralien Wasser mitgewirkt hat.

Ebensowenig können sich Chondrodit oder Humit und die Silicate von Kalk und Magnesia unter dem Einfluss von Fluorsilicium bilden, denn Kalk und Magnesia gaben beim Erhitzen in diesem Gase glasige oder krystallinische Massen, deren Zusammensetzung ganz abweicht von der dem metamorphischen Gestein angehörender Mineralien. Die Producte waren:

Kieselsäure	25,3	SiO_2	25,3	Kieselsäure	24,3	SiO_2	23,8
Magnesia	22,8	2MgO	22,3	Kalk	14,7	CaO	14,6
Magnesium	20,9	3Mg	20,4	Calcium	31,0	3Ca	31,6
Fluor	31,0	3F	32,0	Fluor	30,0	3F	30,0
	100,0		100,0		100,0		100,0

Aus Beryllerde, welche wie die Thonerde ein flüchtiges Fluorür giebt, könnte man hoffen, den Phenakit zu erhalten; Fluorsilicium giebt aber in heller Rothgluth damit flüchtiges Fluorberyllium und sehr schöne Krystalle, die hin-

sichtlich ihrer Zusammensetzung mit keinem bekannten Mineral übereinstimmen:

Kieselsäure	65,8	2 (?)
Beryllerde	33,3	1
Eisenoxyd	0,6	
	99,7	

Das Fluorsilicium giebt daher auf trocknem Wege kein bis jetzt bekanntes Gangmineral, dagegen entsteht damit der im vulcanischen Gestein vorkommende *Zirkon* in den schönsten Formen, wenn man Fluorsilicium über Zirkonerde gehen lässt. Die erhaltenen octaëdrischen Krystalle zeigen die vollkommenste Aehnlichkeit mit den Zirkonen des Vesuvs (Somma), dieselben Flächen und Winkel (die des quadrat. Octaëders 123° 20′.) Der nachfolgende Versuch zeigt ferner, dass die kleine Menge Fluor in dem metamorphischen Gestein dieser Art genügt hat zur Erzeugung unbestimmter Mengen von Zirkon.

Wenn man Fluorsilicium durch eine Porcellanröhre leitet, die abwechselnd gefüllt ist mit Schichten von Zirkonerde und Quarz, so dass die Zirkonerde zu Anfang, Quarz am Ende der Röhre ist, so wird die Zirkonerde in Zirkon und flüchtiges Fluorzirkon zerlegt und letzteres wandelt sich mit dem Quarz wieder in flüchtiges Fluorsilicium und in Zirkon um. Es wird hiebei gar kein Fluor gebunden, dieselbe Menge Fluorsilicium die eintritt in die Röhre entweicht auch wieder aus derselben.

X.

Künstliche Bildung des Willemits; Wirkung des Chlorsiliciums auf alkalische Erden und Erden.

Beim Ueberleiten des Dampfes von Kieselfluorwasserstoffsäure über metallisches Zink erhielten H. Deville und Caron früher eine krystallisirte Substanz, welche ein Zink-

silicat zu sein schien. Deville (*Compt. rend. t. LII, p.* 1304) hat diese Versuche wieder aufgenommen und durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Zinkoxyd zwischen Kirschrothglühhitze und heller Rothgluth messbare Krystalle eines Zinksilicats erhalten. Es bilden sich hierbei Zinkfluorür und Zinksilicat, welche sich gegenseitig lösen und nach Verflüchtigung des Fluorzinks, besonders in einen Gasstrom, bleibt das Silicat in leicht messbaren hexagonalen Prismen von 120° oft von ziemlicher Grösse zurück.

Das Zinksilicat ist farblos, durchscheinend, gelatinirt mit Säuren und enthält:

Kieselsäure	26,7	26,8	SiO_2	26,8
Zinkoxyd	73,6	73,2	ZnO	73,2
	100,3	100,0		100,0

Diese Krystalle sind daher identisch mit dem natürlichen *Willemit* in Form und Zusammensetzung.

Das Fluorzink giebt bei seiner Einwirkung auf Kieselsäure dasselbe Product und zwar kann eine gegebene Menge Fluorzink eine unbegrenzte Quantität Zinkoxyd und Kieselsäure umwandeln.

Dagegen erhielt der Verf. bei Wiederholung der Versuche von Daubrée keinen Willemit und Zirkon durch Einwirkung von Chlorsilicium auf die Basen dieser Silicate. Als bei den verschiedensten Temperaturen Chlorsilicium über Zinkoxyd geleitet wurde entstand immer nur eine nicht krystallinische in Säuren sehr lösliche Substanz von der Zusammensetzung:

Kieselsäure	79,8		SiO_2	26,8
Zinkoxyd	20,2	statt:	3ZnO	73,2
	100,0			100,0

Zu weiterer Ueberzeugung liess Deville bei einfacher Rothgluth Chlorsilicium über natürl. Willemit gehen, wobei sich dieser vollständig zersetzte und in eine von Säuren unangreifbare Substanz umwandelte, welche die Zusammensetzung hatte:

Kieselsäure	76,2
Zinkoxyd	23,8
	100,0

Das Chlorsilicium kann also nicht zur Darstellung des Willemits angewendet werden, da es denselben umzugestalten

zersetzt, ein Resultat, was sich sehr leicht erklärt. Chlorkohlenstoff, Chlorsilicium, Chlorphosphor wirken fast auf alle Mineralien, nicht allein in Folge des Chlors, welches sie enthalten, sondern auch durch die Metalloide C, Si, P, welche als energische Reductionsmittel wirken. Die Mineralien, welche dem Chlor und dem Kohlenstoff nicht widerstehen, bleiben auch gewöhnlich durch Chlorsilicium nicht unverändert. Ferner lösen die unter dem Einflusse von Chlorsilicium entstandenen metallischen Chlorüre niemals Silicate, so dass also letztere keine Gelegenheit haben krystallisiren zu können.

Dagegen gilt für Fluorsilicium gerade das Gegentheil und es ist dieses desshalb ein so wichtiges mineralisirendes Agens.

Der Verf. führt endlich noch folgende Belege für das soeben Gesagte an.

1) Das Chlorsilicium giebt bei Einwirkung auf Thonerde *keinen Disthen*. Mit auf die verschiedensten Arten dargestellter Thonerde erhielt Deville nur amorphe Massen, welche sich mit Fluorwasserstoff erhitzten (was Disthen nicht thut) und die Zusammensetzung hatten:

		Disthen vom St. Gotthardt gab bei der Analyse:	
Kieselsäure	43,2	SiO_3	37,7
Thonerde	56,8	Al_2O_3 u. Spuren von Eisen	62,1
	100,0		99,8

2) Chlorsilicium giebt mit Beryllerde *keinen Phenakit*. Die Base wandelt sich in eine weisse, amorphe, erdige Masse um, welche enthält:

Beryllerde	29,3		45,5
Kieselsäure	70,7	statt:	54,5
	100,0		100,0

3) Chlorsilicium giebt mit Kalk eine glasige, amorphe Masse, welche im Moment ihrer Entstehung in dem geschmolzenen Chlorcalcium schwimmt und in der Zusammensetzung bedeutend vom *Wollastonit* abweicht:

Kieselsäure	45,1		$2SiO_3$	51,7
Kalk	54,9	statt:	3CaO	48,3
	100,0			100,0

Ausserdem wird der Wollastonit durch Chlorsilicium völlig zersetzt:

Wollastonit vom Banat.		Zersetzungsproduct dess.	
Kieselsäure	51,8	Kieselsäure	93,5
Kalk	47,3	Kalk	6,5
Magnesia	1,1		100,0
	100,2		

4) Ein Gleiches gilt vom *Peridot*, denn Magnesia giebt bei Behandlung mit Chlorsilicium nur amorphe Producte.

	Prod. d. Chlorsiliciums auf Magnesia. Bei hoher Temp.	Bei niedrer Temp.		Peridot.	Derselbe nach Behandlung mit Chlorsilicium.
Magnesia	21,1	24,8		49,2	13,3
Thonerde	2,8	3,2	Eisenoydul	12,4	1,5
Kieselsäure	76,1	72,0		39,2	85,2
	100,0	100,0		100,8	100,0

5) Auch die Bildung des *Granats* durch Chlorsilicium war nach vorstehenden Resultaten nicht zu erwarten. Ein Grossular, der Wirkung des Chlorsiliciums ausgesetzt, gab:

	Grossular.	Nach Einwirkung von Chlorsilicium.
Kieselsäure	38,6	57,3
Thonerde	16,2	25,6
Eisenoxyd	8,6	4,0
Kalk	35,4	12,6
Magnesia	1,4	1,5
	100,2	100,0

6) Eine Nadel von schwarzem *Turmalin* entfärbte sich in Chlorsiliciumdampf vollständig, theilte sich in viele kleine Scheiben pararllel zur Basis, enthielt kein Bor mehr und hatte alles Eisen verloren, also kann auch Turmalin nicht durch Chlorsilicium gebildet werden.

XI.

Künstliche Bildung des Magneteisen, Martit und Periklas. Krystallisirtes Manganoxydul.

H. Deville hat bei seinen Versuchen über die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Metalloxyde die nachfolgenden Resultate erhalten. (*Compt. rend.* t. LIII, p. 199.)

1) *Magneteisen.* Setzt man das Eisenoxydul, wie es nach Debray's Verfahren bei Einwirkung gleicher Volumina von Kohlensäure und Kohlenoxyd auf Eisenoxyd entsteht, einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas aus, so geht es ohne Entwicklung von Wasser in Eisenchlorür und Eisenoxydoxydul über, welch letzteres im Platinschiffchen in Form kleiner regulärer Octaëder zurückbleibt, die folgende Zusammensetzung haben:

Eisen	71,7	Fe_3	71,6
Sauerstoff	28,3	O_4	28,4
	100,0		100,0

2) *Martit, Magnoferrit.* Bei Behandlung eines Gemisches aus stark geglühter Magnesia und Eisenoxyd mit einem schwachen Strome von Chlorwasserstoffgas bleiben im Platinschiffchen zwei neue Verbindungen zurück, Periklas, schwach durch etwas Eisenoxyd gefärbt und glänzende schwarze regelmässige Octaëder (109°) von schwarzem Strichpulver, deren Kanten durch die Flächen des Rhomben-Dodecaëders abgestumpft sind, es ist diess die Form des Spinells. Die Verbindung hat auch die Zusammensetzung des Spinells:

Eisenoxyd	79,0	Fe_2O_3	80
Magnesia	20,8	MgO	20
	99,8		100

Der Substanz wurde durch langes Behandeln mit kochender concentrirter Salpetersäure die sie begleitende Magnesia entzogen, wobei sie mit ihrem vollem Glanze zurückblieb.

Unter den vulcanischen Producten findet sich nach Scacchi z. B. am Vesuv und am Mont-Dore ein Mineral, bei dessen Analyse Rammelsberg die Resultate erhielt:

	Magnoferrit aus einer neuen Lava.	Magnoferrit aus einer ältern Lava.
Eisenoxyd	84,2	84,35
Magnesia	16,0	15,65
	100,2	100,00

Das vom Verf. erhaltene Product kann als reiner Magnoferrit betrachtet werden, frei von beigemischtem Eisenglanz, den Rammelsberg als Gemengtheil annahm.

Der Verf. glaubt auch, dass der Martit oder das octaëdrische Eisenoxyd von Brasilien nur eine Epigenie ist und

dass die einzig wahre Form dieses Oxyds das Rhomboëder von 86° 10′ ist.

3) *Periklas.* Wenn das Chlorwasserstoffgas langsam über geglühte Magnesia geht, so wird diese ohne Verlust in kleine Krystalle umgewandelt, die farblos, grünlich wie der Periklas vom Vesuv oder gelblich gefärbt sind durch ein wenig Eisenoxyd. Die Krystalle sind reguläre Octaëder, die gross werden, wenn sie bei hoher Temperatur entstehen; sie lösen sich langsam aber vollständig in Säuren, z. B. in Salpetersäure. Gelbliche Krystalle bestanden aus:

Eisenoxyd	1,8
Magnesia	98,4
	100,2

Dampfförmiges Chlormagnesium zersetzt sich mit Wasserdampf und giebt gleichfalls octaëdrische durchsichtige Krystalle. Ferner hat Dumas krystallisirte Magnesia unter den Zersetzungsproducten des an feuchter Luft zerflossenen Chlormagnesiums erhalten.

4) *Hausmannit.* Nach früheren Beobachtungen Deville's krystallisirt das rothe Manganoxyd mit ausserordentlicher Leichtigkeit in einem langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas; bei Wiederholung der Versuche erhielt er kleine quadratische Octaëder von 104°—105°, identisch mit dem Hausmannit.

5) *Manganoxydul.* Die sehr schönen Krystalle dieser Verbindung haben die Farbe des Smaragds, seine Durchsichtigkeit und diamantartigen Glanz und ein beträchtliches Strahlenbrechungsvermögen. In Masse gesehen zeigt es die Farbe des Schweinfurtergrüns, in krystallisirtem Zustand ist seine Farbe bedeutend schöner als im amorphen, in welchem es bekanntlich nach Chevreul ebenfalls grün aussieht. Es krystallisirt in regulären Octaëdern von 109° 28′ oder in kubischen Octaëdern die keine Wirkung auf polarisirtes Licht zeigen und hat die Zusammensetzung:

Mangan	76,8	Mn	77,6
Sauerstoff	23,2	O	22,4
	100,0		100,0

Die Krystalle lösen sich vollständig in starken Säuren ohne Gasentwicklung und Färbung und scheinen selbst an

der Luft keine Veränderung zu erleiden. Sie bilden sich leicht, wenn man irgend ein Manganoxyd durch Wasserstoff reducirt und in den kirschrothglühenden Apparat mit ein wenig Wasserstoff in längeren Zwischenräumen einige Blasen Chlorwasserstoffgas einführt. Die hierzu nöthige Menge dieses das Krystallisiren begünstigende Agens ist ausserordentlich gering, dasselbe wird dabei gar nicht verändert, sondern wirkt nur durch seine Gegenwart.

6) *Eisenoxydul.* Da Chlorwasserstoff das Eisenoxydul in Chlorür und Magneteisen umwandelt, so kann nach Deville's Verfahren Eisenoxyd nicht im krystallisirten Zustand erhalten werden, man kann aber nach den angeführten Beobachtungen über Eisenoxydul und Periklas nicht zweifeln, dass die Form des Eisenoxyduls ein reguläres Octaëder ist. Es könnte daher das Eisenoxyd oder der Martit eine Epigenie des so leicht oxydirbaren Eisenoxyduls sein.

XII.

Erkennung des Arsens in Vergiftungsfällen.

Die mancherlei Uebelstände, welche die Prüfung auf Arsenik im Marsh'schen Apparat begleiten, namentlich die Untauglichkeit der Flüssigkeit nach beendeter Operation für die Untersuchung auf andere metallische Gifte, hat Ch. L. Bloxam veranlasst, die ihm von Gaultier de Glaubry vorgeschlagene Methode der Ermittelung des Arsens durch Elektrolyse wieder aufzunehmen. (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XIII, p.* 12 *u.* 338.)

Er fand, dass bei der Elektrolyse einer arsenikhaltigen Flüssigkeit durch eine fünfzellige Grove'sche Batterie unter gewissen Bedingungen am negativen Pol Arsenwasserstoff frei wird und dieses wie im Marsh'schen Apparat abgeleitet und in einer glühenden Röhre zersetzt werden kann. Der zu diesem Versuche dienende Apparat besteht aus einer gewöhnlichen U-Röhre, deren eine Oeffnung mit

einem Kork verschlossen ist, in welchen der Platinstreifen des negativen Pols, ein enges Gasleitungsrohr und ein langes Trichterrohr eingesetzt sind, während die andere offene Mündung den Platinstreifen des positiven Pols aufnimmt. Damit die Temperatur nicht zu hoch steige, steht der Apparat in einem Gefäss mit Wasser.

Giesst man durch das Trichterrohr etwa 1-Unzenmaass verdünnter Schwefelsäure und hierauf eine Lösung von arseniger Säure in wenig Salzsäure ein, so entwickelt sich sogleich Arsenwasserstoff, wenn die Lösung 0,076 Grain Arsen enthält und auch 0,00076 Grm. sind noch deutlich zu erkennen. Zusatz von verschiedenen organischen Substanzen, wie Brod, Milch, Eiweiss u. dergl. hinderten die Reaction nicht und selbst wenn zur Verhütung des Schäumens 1 Drachme Alkohol zugesetzt war; bei Anwesenheit von 0,025 Grm. $\dddot{A}s$ in $3\frac{1}{4}$ Maassunzen entstand fast augenblicklich ein Arsenspiegel in dem erhitzten Rohr, aber zugleich war der Geruch nach Alkarsin bemerklich; bei Anwesenheit von 0,001 Grm. $\dddot{A}s$ entstand der Spiegel und der Geruch erst nach 10 Minuten.

War das Gemisch mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, so versagte die Reaction, wenn man nicht zuvor durch schweflige Säure die Arsensäure reducirt hatte.

Ist in der zu elektrolysirenden Flüssigkeit ein zu grosses Uebermass von Salzsäure vorhanden, so bildet sich kein Arsenspiegel, sondern man erhält einen krystallinischen Anflug von arseniger Säure, wohl desshalb, weil das am positiven Pol frei werdende Chlor in die negative Abtheilung diffundirt und hier das Arsenwasserstoff zersetzt, es entweicht Chlorarsen und dieses zersetzt sich dann mit dem Wassergas im glühenden Rohr. Denn wenn man ein Diaphragma zwischen negativem und positivem Pol anbringt, verhindert auch viel Salzsäure nicht die Entstehung des Arsenspiegels.

Die Anwesenheit von Antimon giebt sich ebenfalls durch einen Spiegel kund, wenn das Metall eine nicht zu geringe Menge beträgt, sonst entsteht nur ein weisser Anflug. Dagegen bildet sich auf der negativen Elektrode ein

reichlicher schwarzer Absatz von Antimon, der sich in warmem Schwefelammon löst.

Anwesenheit von Quecksilberchlorid verhindert die Bildung des Arsenspiegels ganz.

Wenn die Flüssigkeit, welche behufs der Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure mit schwefliger Säure versetzt ist, elektrolysirt wird, so bildet sich Schwefelwasserstoff gleichzeitig neben Arsenwasserstoff und in dem erhitzten Ableitungsrohr erscheint zuerst ein Anflug von gelbem Schwefelarsen und darnach erst der metallische Arsenspiegel. In diesen Fällen kann auch Quecksilbersalz anwesend sein, ohne jene Reaction zu beeinträchtigen, denn es fällt als Schwefelmetall aus. Dasselbe gilt für Antimon. Und wenn eine Lösung, die Arsensäure, Antimon- und Quecksilbersalz enthält, mit Schwefelwasserstoff übersättigt und dann elektrolysirt wird, so sind Antimon- und Quecksilbersalz unschädlich gemacht und der Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs ist für die Erkennung des Arsens nicht hinderlich. Denn im glühenden Rohr bildet sich zuerst ein Absatz von Schwefel und Schwefelarsen und darnach der Arsenspiegel.

Es lässt sich also nach dem Bisherigen die Methode für den Nachweis des Arsens am sichersten so ausführen:

Die zu untersuchende Substanz, sie enthalte organische Substanzen oder nicht, wird, wie bekannt, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, hierauf mit Schwefelwasserstoff in der Kälte behandelt und ohne Filtration in die Zersetzungszelle eingebracht. Ehe diess geschieht, wird dieselbe Schwefelsäure, welche schon in der Zelle enthalten ist, eine halbe Stunde lang elektrolysirt und das Gas im Ableitungsrohr geglüht, um sich zu überzeugen, dass die Säure nicht selbst Arsenspiegel giebt.

Im Rückstand nach der Probe auf Arsen lassen sich dann alle übrigen Metalle, die etwa zu giftigen gerechnet werden, nach der gewöhnlichen Methode auffinden.

XIII.
Ueber einige ammoniakalische Chrom-Verbindungen.

Die zuerst von Frémy mitgetheilten (s. dies. Journ. LXXVII, 470) eigenthümlichen ammoniakalischen Chromoxydsalze sind von P. T. Cleve (*Oefvers. af Acad. Förhandl.* 1861, *p.* 163) zum Gegenstand erneuter Untersuchung gemacht worden. Die von dem Verf. gewonnenen Verbindungen sind von denen Frémy's so abweichend, dass er an der Identität beider gerechten Zweifel hegt und darum auch den seinigen besondere Namen gegeben hat, um Verwechslungen zu vermeiden.

Die einzige Verbindung, welche mit einer Fremy's Aehnlichkeit hat, ist die salzsaure, aber dieselbe weicht in Zusammensetzung und gewissen Eigenschaften von Frémy's salzsaurem Roseochromoxyd doch derartig ab, dass der Verf. ihr den Namen *Tetramminchromchlorid* ertheilt. Sie wurde auf folgende Art bereitet: das durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak aus einer kalt gesättigten Lösung des Chromalauns gefällte grüngraue Oxydhydrat wurde auf dem Filter abtropfen gelassen und ohne Auswaschen mit einer gesättigten Lösung von Salmiak in Ammoniak in verschlossenem Gefäss digerirt. Nach kürzerer oder längerer Zeit wurde das Hydrat röthlich und ging schliesslich vollständig mit tief rother Farbe in Lösung, welche an offener Luft unter Verlust des Ammoniakgeruchs ein rothviolettes amorphes Pulver absetzte. Dieses löste sich in kalter Salzsäure mit dunkelrother Farbe und bei Zusatz überschüssiger Chlorwasserstoffsäure schied sich allmählich ein lebhaft rothes krystallinisches Pulver aus, welches man zuerst mit Salzäure und darauf mit starkem Weingeist auswusch. Durch Lösen in mit etwas Salzsäure vermischtem Wasser liess es sich umkrystallisiren und von Verunreinigungen befreien.

So gewonnen bildete das Salz bei langsamer Krystallisation wohl ausgebildete, glasglänzende, tiefrothe rhom-

bische Prismen mit makrodiagonalem Doma; sie sind völlig luftbeständig und lösen sich ziemlich leicht in Wasser mit Carmoisinfarbe, werden aber vor der Lösung lilafarbig. Die neutrale Lösung zersetzt sich beim Kochen, indem Ammoniak entweicht, die salzsäurehaltige nicht. Alkalien bewirken ebenfalls leicht Zersetzung. Die Krystalle verlieren bei 100° nur hygroskopisches Wasser und zersetzen sich bei 220° unter Ammoniakverlust. Sie bestehen aus $Cr_2Cl_3, 4. NH_3, 2\dot{H}$, in 100 Theilen:

							Berechnet.
Cr	21,38	—	21,23	21,12	—	—	21,43
Cl	—	43,23	43,45	43,47	—	—	43,45
NH_3	—	—	—	—	27,33	27,27	27,77
$\dot{H}$	—	—	—	—	—	—	7,35

Gegen Reagentien verhält sich dieses Salz wie folgt:

Ammoniak und Schwefelammon fällen erst nach einiger Zeit in der Kälte, beim Erwärmen sogleich Chromoxydhydrat. Neutrales chromsaures Kali bewirkt einen braunen harzartigen Niederschlag, der getrocknet, locker und pulverig wird, mit heissem Wasser Ammoniak entwickelt und in eine gelbe Lösung und ein braunes Pulver zerfällt. Kohlensaures Natron färbt die Lösung blau und fällt nach einiger Zeit ammoniakhaltiges Chromoxydhydrat. Salpetersaures Silberoxyd fällt sogleich nicht alles Chlor, aber die Fällung setzt sich fort. Molybdänsaures Ammoniak veranlasst blutrothe Fällung, saures Kali- und Ammoniak-Sulfat, neutrales Ammoniakoxalat, dreibasiges phosphorsaures und pyrophosphorsaures Natron, Ferro- und Ferrid-Cyankalium sind ohne Wirkung.

Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Palladiumchlorür und Quecksilbercyanid geht das Salz Doppelverbindungen ein, von denen nur die beiden ersteren näher untersucht sind.

Das *Platinchlorid-Doppelsalz* fällt bei der Vermischung beider concentrirter Lösungen als braunrothes krystallinisches Pulver zu Boden, aus verdünnten Lösungen schiesst es allmählich in Krystallen an oder scheidet sich bei Zusatz von Alkohol als krystallinisches Pulver aus. Dieses löst sich langsam in kaltem, leichter in heissem Wasser mit roth-

gelber Farbe, verliert bei 100° nur hygroskopisches Wasser und besteht aus $Cr_2Cl_3, 4.NH_3, 2\dot{H} + 2.PtCl_2$.

Das *Quecksilberchlorid-Doppelsalz* scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten des Gemisches beider Salze in dünnen rosafarbigen Tafeln aus, deren Zusammensetzung noch ungewiss ist. Es enthält entweder 4 oder 5 Atome HgCl auf 1 Atom des Chromsalzes.

Die Basis Tetramminchromoxydhydrat lässt sich aus dem Chlorid vermittelst Silberoxyds nicht abscheiden. Zwar fällt Chlorsilber, aber die braunviolette Lösung entwickelt bald Ammoniak und wird heller und bei Zusatz von Salpetersäure scheidet die gelb gewordene Flüssigkeit noch viel Chlorsilber aus.

Schwefelsaures Tetramminchromoxyd. Wird das trockne Chlorid mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickelt sich Salzsäuregas und das Gemisch erstarrt zu einem Brei rosenrother Nadeln, die aus $Cr_2, Cl, O_2, \dddot{S}_6, \dot{H}_6, 4.NH_3$ bestehen, wofür sich

$$Cr_2Cl_3, 4.NH_3, 2\dot{H} + 2(\dddot{Cr}\dddot{S}_3, 4.NH_3, 2\dot{H}) + 12\dot{H}\dddot{S}$$

schreiben lässt, d. h. eine Verbindung des Chlorids mit dem Sulfat und freiem Schwefelsäurehydrat.

Dieses Salz zieht schnell Feuchtigkeit an und zersetzt sich durch Wasser in Schwefelsäure und ein anderes krystallinisches Salz, welches getrocknet rosenroth ist, sich wenig in kaltem und etwas besser in heissem Wasser löst, und in kochendem sich zersetzt. Es bildet mikroskopische tafelförmige Krystalle, deren Zusammensetzung

$$Cr_2, Cl, O_2, 4.NH_3, \dddot{S}_2, \dot{H}_2$$

$$\text{ist} = Cr_2Cl_3, 4.NH_3, 2\dot{H} + 2.(\dddot{Cr}\dddot{S}_3, 4.NH_3, 2\dot{H})$$

Aus diesem Salze konnte durch Behandlung mit schwefelsaurem Silberoxyd zwar das Chlor entfernt werden, aber beim Eindampfen im Exsiccator erhielt man eine deliquescirende Masse, die mit Platinchlorid Platinsalmiak gab, sich also zersetzt hatte. Aber frisch nach dem Zusatz von Silbersulfat mit Chlorbaryum zerlegt, erhielt man das ursprüngliche Chlorid.

Eben so vergeblich waren die Versuche durch Fällen des schwefelsauren Salz[illegible] salpetersaurem, essigsaurem

und kohlensaurem Baryt entsprechende Salze zu gewinnen. Die rothen Lösungen zersetzten sich unter dem Exsiccator alle.

Das *salpetersaure* Salz liess sich aber gewinnen durch Vermischen äquivalenter Mengen des Chlorids und Silbernitrats. Zwar zersetzte sich im Exsiccator etwas davon, indess erhielt man schlüsslich grosse anscheinend hexagonale Krystalle, die sehr leicht löslich waren und mit Salzsäure das ursprüngliche Chlorid gaben. In Wasser erhitzt, zersetzten sie sich in Ammoniak, salpetersaures Ammoniak und Chromoxyd.

Zwei oxalsaure Verbindungen wurden aus Mangel an Material nicht näher untersucht. Das kohlensaure Salz liess sich nicht fest erhalten.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der genannten Verbindungen, namentlich darüber, ob Chlor und Wasser zum Radical der einen und Sauerstoff statt des Chlors in das der anderen gehören, wagt der Verf. sich nicht auszusprechen.

XIV.

Ueber Cyansulfid und Pseudoschwefelcyan.

Die bisherigen Methoden, Schwefelcyan darzustellen, haben bekanntlich nicht zu dem gewünschten Resultat geführt und Versuche, das Anhydrid der Sulfocyansäure, Cy_2S_2, darzustellen, sind nicht bekannt geworden. Daher hat F. Linnemann einen Weg eingeschlagen, der die letztere Verbindung leicht darzustellen gestattet (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXX, 36). Dabei stellte sich heraus, dass, entgegen der jetzigen Annahme, doch schon Lassaigne im Jahre 1828 das Schwefelcyan wirklich dargestellt hat.

Man bereitet das Cyansulfid am bequemsten aus Schwefelcyansilber und Jodcyan, welche beide trocken möglichst innig gemischt und in verschlossenen Gefässen einige Stunden sich selbst überlassen werden. Dann zieht man die

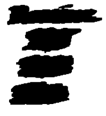
Masse mit siedendem Schwefelkohlenstoff aus, stellt das Filtrat sehr kalt und erhält das Cyansulfid krystallisirt, und zwar sogleich völlig rein. Man kann es auch durch Sublimation gewinnen, aber die Ausbeute ist dann geringer. Auch durch Einwirkung von Jodschwefel auf Cyansilber und von Jodcyan auf Schwefelsilber, sowie durch Schütteln trocknen Chlorschwefels, SCl, mit Cyanquecksilber kann das Cyansulfid gewonnen werden und letztere ist Lassaigne's Methode der Darstellung gewesen; es bilden sich jedoch hierbei viel Nebenproducte und die Ausbeute ist sehr karg (aus 10 Gr. HgCy nur 0,5 Gr.).

Das Schwefelcyan (Cyansulfid, Sulfocyansäureanhydrid) krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln oder langen dünnen Blättchen, welche wie Jodcyan riechen, an der Luft sich langsam, bei 30—40° ziemlich schnell verflüchtigen, bei 60° schmelzen und in einer Flamme mit Cyanfärbung verbrennen. Längere Zeit geschmolzen oder stärker erhitzt, zersetzt es sich, eben so an der feuchten Luft. Es löst sich in Aether, Alkohol und Wasser, auch concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure zerstören es schnell. Von Jodcyan und Jod wird es nicht angegriffen.

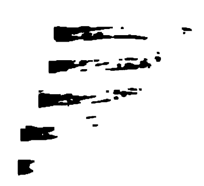
Mit schmelzendem Kalihydrat zerlegt es sich in [illegible]säure, Schwefelkalium, Schwefelcyankalium und Ammoniak, mit Kalium in Cyankalium und Schwefelcyankalium, [illegible] alkoholischer Kalilösung in Schwefelcyankalium und cy[illegible]saures Kali.

Die Analyse des Cyansulfids führte [illegible] Zusammensetzung CyS oder Cy_2S_2

C	28,47		
N	33,17	33,29	
S	38,09	37,96	37,97



Unterwirft man das Cyansulfid [illegible] Wasserstoffs im statu nascendi ode[illegible] oder des Schwefelwasserstoffs, so bi[illegible] setzungsproducte, nämlich im erste[illegible] säure und Schwefelcyanwasserstof[illegible]



und Schwefelcyankalium: $Cy_2S_2 + 2H = HCy + HCyS_2$; $Cy_2S_2 + 2HS = HCy + HCyS_2 + 2S$; $Cy_2S_2 + 2KS = KCy + KCyS_2 + 2S$.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung des Schwefelcyans, so fällt ein krystallinisches Pulver NH_3CyS oder $(NH_3)_2Cy_2S_2$ zu Boden, welches aus Alkohol in grossen Krystallen gewonnen werden kann, bei 94° schmilzt und an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht. Nebenbei entstehen auch Schwefelcyanammonium und wahrscheinlich Cyanamid.

Die wässrige Lösung des Cyansulfids zersetzt sich sehr rasch und liefert ein gelbes oder orangerothes Pulver, welches grosse Aehnlichkeit mit dem sogenannten Pseudoschwefelcyan (Cyanoxysulfid, nach Gerhardt und Laurent Persulfocyan Cy_3HS_6) besitzt. Der Verf. hat desshalb eine Anzahl verschiedener Pseudoschwefelcyane untersucht und gefunden, dass — wie schon lange vermuthet — dieselben wesentlich Gemenge von Persulfocyanwasserstoff ($Cy_2H_2S_6$) mit Schwefel und bisweilen einem Kalisalz seien. Das gelbe Pulver von der Zersetzung des Cyansulfids in Wasser enthielt Schwefel und nach Abscheidung desselben ein hellgelbes geruchloses Pulver, welches beim Glühen Wasser, Schwefelcyanwasserstoff und im Rückstand einen rothbraunen Körper gab. Es enthielt in 100 Theilen:

C	16,12	17,00
N	24,33	23,64
S	53,97	52,75
H	1,30	

woraus keine einfache Formel herzuleiten ist.

Die bald sauer gewordene Lösung des Cyansulfids in Wasser entwickelt Kohlensäure (vielleicht auch Kohlenoxyd) und enthält dann Blausäure, Schwefelcyanwasserstoff, Schwefelcyanammon und viel schwefelsaures Ammoniak.

Das an feuchter Luft aufbewahrte Cyansulfid wandelt sich ebenfalls in ein gelbes dem Pseudoschwefelcyan ähnliches Pulver um und dieses enthält in 100 Theilen:

C	25,38	24,30	
N	28,11	27,96	28,20
S	36,39	37,42	37,60
H	2,01		

eine Zusammensetzung, die sich sehr der des Cyansulfids nähert und weit von dem Pseudoschwefelcyan und dem vorigen Körper abweicht.

Versuche, das Radical in dem Schwefelcyanwasserstoff CyS_2 zu isoliren, schlugen fehl.

Das dem Cyansulfid entsprechende Selencyan hat täuschende Aehnlichkeit mit ersterem, der Verf. hat es nicht näher untersucht.

XV.

Ueber Doppelsulfide der Alkoholradicale.

Den sogenannten gemischten Aethern Williamson's entsprechen auch Schwefelverbindungen, von denen Carius und E. Linnemann einige dargestellt haben (Ann. der Chem. und Pharm. CXIX, 313 und CXX, 61). Es beobachtete Carius die Darstellung solcher Körper bei der Einwirkung von Alkoholen auf Aether mehrbasiger Säuren, während Linnemann sie durch Einwirkung von Jodüren der Alkoholradicale entweder auf Schwefelkalium oder auf Mercaptan gewann. Im letzteren Fall geht das Sulfid aber stets eine untrennbare Verbindung mit dem entstehenden Quecksilberjodid ein.

Aethylamylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}S_2$, wurde durch Digestion einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium in absolutem Alkohol mit Jodamyl im Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr bereitet. Das jenseits 78° aufgefangene Destillat, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, begann bei 95° zu sieden und ging bei 170° über. Die Fraction zwischen 130 und 140° hatte die Zusammensetzung, welche $C_{14}H_{16}S_2$, entspricht. Nach Carius ist die Verbindung farblos und siedet bei 132—133,5° (corrigirt) und 0,758 Mm. B. und riecht nach Amyl und Schwefeläthyl. Dampfdichte 4,4954 (berechnet 4,5606). Sie entsteht bei der Einwirkung des disulfophosphorsauren Aethyls.

Das Aethylamylsulfid, welches sich bei der Behandlung von Mercaptan mit Jodamyl bildet, scheidet sich in Verbindung mit Quecksilberjodid in gelben Krystallblättchen aus, die sehr leicht schmelzen und ziemlich reichlich in absolutem Alkohol sich lösen. Erhitzt zersetzt sich die Verbindung und das Destillat enthält Schwefel, Jod und Quecksilber. Wird die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht Schwefelquecksilber und Aethylamylsulfid wird frei.

Aethylmethylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$, gewann Carius durch Zersetzung des disulphophosphorsauren Aethyls mit Holzgeist, Linnemann durch Behandlung des in absoluten Alkohol gelösten Mercaptans mit Jodmethyl, in Verbindung jedoch mit Quecksilberjodid. Nach Carius ist es eine farblose Flüssigkeit von 58,8—59,5° (corrigirt) Siedepunkt bei 0,757 Mm. B., Dampfdichte 2,508—2,626 (berechnet 2,6258).

Methyläthylsulfid scheidet sich nach Linnemann's Darstellungsweise mit Quecksilberjodid verbunden in schwefelgelben kleinen Prismen, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 2HgJ$, ab, die unter kochendem Alkohol schmelzen, sich nur wenig darin lösen und bei Anwesenheit von zu wenig Alkohol zersetzen. Trocken geschmolzen zersetzt sich die Verbindung ebenfalls und liefert ein Destillat von 40—200° Siedepunkt, welches reichlich Jod und Quecksilber enthält.

Mit Quecksilberchlorid in weingeistiger Lösung liefert das Aethylmethylsulfid kleine glänzende Blätter, die aus $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 2HgCl$ bestehen.

XVI.

Notizen.

1) Ueber eine graphitähnliche Verbindung aus Gusseisen.

Auf die Beobachtung hin, dass beim Auflösen von Gusseisen in Salzsäure je nach dem Concentrationsgrad dieser Säure verschiedene Mengen des kohlenstoffhaltigen Rückstandes zurückbleiben, machte F. C. Calvert (*Compt. rend. t. LII, p.* 1315) eine Reihe von Versuchen über die Wirkung verschiedener sehr schwacher Säuren auf Gusseisen.

Er verwendete Würfel (ungefähr 1 Centim. Seitenlänge) von grauem Gusseisen, und beobachtete, dass diese nach einer gewissen Zeit, obwohl sich viel Eisen gelöst hatte, nicht ihr Volumen oder ihr Ansehen zu ändern schienen. Nach einigen Monaten war die chemische Wirkung so vorgeschritten, dass man leicht mit einer Federmesserklinge 3—4 Mm. in die Masse eindringen konnte. Endlich nachdem während 2 Jahren die schwachen von Zeit zu Zeit erneuerten Säuren auf derartige Eisenwürfel gewirkt hatten, waren diese vollständig in eine graphitähnliche Masse umgewandelt, welche man in Stücke zerschneiden konnte. Diese Würfel, welche sich nicht geändert hatten in ihrer ursprünglichen Form und ihren Dimensionen, wogen zu Anfang des Versuchs 15,324 Grm., am Ende aber nur 3,489 Grm. Ein C.C. Eisen hatte also 77,13 Eisen, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium verloren.

Von allen angewendeten Säuren gab die Essigsäure die besten Resultate, sie wirkt stetig, und dieselbe Menge Säure kann, ohne erneuert werden zu müssen, Jahre lang auf das Eisen wirken, während andere Säuren verhältnissmässig rascher wirken.

	Zusammensetzung des angewendeten Gusseisens.	Zusammensetzung der daraus entstehenden neuen graphitähnlichen Verbindung.
Kohlenstoff	2,900	11,020
Stickstoff	0,790	2,590
Silicium	0,478	6,070
Eisen	95,413	79,960
Schwefel	0,179	0,096
Phosphor	0,132	0,059
Verlust	0,098	0,205
	100,000	100,000

Aus diesen Zahlen schliesst der Verf. Folgendes:

1) Die Menge des Stickstoffs in dieser graphitähnlichen Masse ist bedeutend, sie beträgt mehr als die Hälfte des im Eisen vorhandenen Stickstoffs, der Rest des Stickstoffs ist in der sauren Flüssigkeit in Form von essigsaurem Ammoniak.

Durch Bestimmung desselben in dieser Flüssigkeit, sowie des in der Graphitmasse vorhandenen Stickstoffs konnte die im Eisen enthaltene Menge bestimmt werden.

2) Silicium. Der Verf. hat sich durch directe Versuche überzeugt, dass sich beim Lösen des Gusseisens in irgend einer Säure immer Siliciumwasserstoff entwickelt; Königswasser natürlich ausgenommen, wie diess schon H. Deville beobachtet hat.

3) Kohlenstoff. Obwohl die angeführte Zahl schon ziemlich hoch ist, drückt sie doch noch nicht den ganzen Gehalt an Kohlenstoff im Gusseisen aus; ein Theil davon geht in eine ölige Masse über, ähnlich der von Proust beschriebenen.

4) Eisen. Die graphitähnliche Substanz giebt zwar kein Eisen mehr an die Essigsäure ab, enthält aber doch noch 79,96 p.C. metallisches Eisen, wie directe Versuche ergeben haben.

Lässt man bei Dunkelrothglühhitze über die bei 230° getrocknete graphitähnliche Substanz reinen und trocknen Wasserstoff gehen, so erhält man keine Spur Wasser.

Kohlenstoff und Eisen scheinen in dieser neuen Substanz immer in dem Verhältniss 4C zu 6Fe vorhanden zu sein, wenigstens immer bei Anwendung von grauem Gusseisen. Die Menge des Kohlenstoffs vermindert sich in dem

Masse, je näher das Gusseisen dem weissen kommt, und der Kohlenstoff kann sogar öfters, wie Frémy gezeigt hat, durch Silicium ersetzt werden. Der Verf. glaubt aber nicht, dass die graphitähnliche Substanz durch obige Formel repräsentirt wird, weil Stickstoff und Silicium in ihre Zusammensetzung mit eintreten müssen.

Man kann jedoch ein Kohlenstoffeisen von der Formel C_4Fe_6 erhalten durch Sättigen von Eisen mit Kohlenstoff, z. B. durch Schmelzen desselben mit überschüssigen Coaks in einem Wilkinson'schen Ofen.

Der Luft ausgesetzt erhitzt sich die graphitähnliche Substanz rasch in Folge der Oxydation des darin vorhandenen Eisens. Enthält die Masse noch Gusseisen, und man bringt sie in eine Flasche mit destillirtem Wasser, so wird das vorhandene Eisenoxyd bald reducirt, während gleichzeitig kohlensaures Eisen entsteht.

Hierbei erinnert Chevreul daran, dass Berzelius zuerst in seinem 1831 erschienenen Lehrbuche von der Zersetzung des Gusseisens durch Meerwasser spricht und dabei den weichen graphitähnlichen Rückstand, sowie die grosse Verbrennlichkeit dieser Substanz an der Luft erwähnt.

---

2) Ueber den Antimonzinnober.

Die Kenntniss über die Zusammensetzung dieses Präparates, welches früher meist für ein Oxysulfuret gehalten, aber schon von Rieckher für reines Sulfür erkannt ist, hat Åkermann zu berichtigen gesucht, und dessen Versuche theilt L. Svanberg mit (*Oefvers. af Akad. Förh.* 1861. *p.* 235).

Die Fällungen, welche in einer sauren Antimonchloridlösung durch unterschwefligsaures Natron entstehen, weichen in Farbe und Zusammensetzung von einander sehr ab, je nachdem die Einwirkung in verdünnter oder concentrirter, in kalter oder kochender Lösung, mit Ueberschuss des einen oder anderen Salzes vor sich geht. Dieses hat der Experimentator sehr genau in der Abhandlung, auf welche

wir rücksichtlich der Einzelheiten verweisen, auseinandergesetzt. Analysirt hat er nur drei Producte, nämlich:

1) den schwarzen Niederschlag, welcher in einer schwach sauren Lösung des Antimonchlorids, wenn diese überschüssig vorhanden ist, in der Kälte entsteht,

2) den zinnoberrothen, der sich bei Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron in der Kälte auf dieselbe Antimonlösung bildet,

3) die dunkelrothe Fällung, welche der Zusatz des Antimonsalzes in einer überschüssigen kochenden Natronsalzlösung hervorbringt, ohne lange die Erhitzung fortzusetzen.

Alle diese Niederschläge enthielten basisches Antimonchlorid, welches durch kalte Salzsäure entfernt werden konnte, und darnach war der Chlorgehalt bis auf eine Spur gesunken. Den beigemengten Schwefel zog man mit Terpentinöl aus und wusch mit Aether aus. Bei 100° getrocknet waren die Präparate völlig wasserfrei und enthielten in 100 Th.:

1) 26,39 Th. Schwefel.
2) 27,37 „ „
3) 26,36 „ „

Sie entsprechen also der Zusammensetzung des SbS_3 sehr nahe, und ihre Farbenverschiedenheit mag auf denselben Ursachen beruhen, wie die anderer Schwefelverbindungen, z. B. des Zinnsulfids und Quecksilbersulfurets.

Der durch lange fortgesetztes Kochen der Antimonchloridlösung mit überschüssigem unterschwefligsauren Natron entstehende schwarze Niederschlag hält den beigemengten Schwefel so hartnäckig zurück, dass er sich mit Terpentinöl nicht davon reinigen lässt.

---

3) Anwendung des Blutlaugensalzes zu titrirenden Bestimmungen.

Die bekannte Umwandlung des gelben Blutlaugensalzes durch oxydirende Mittel in rothes schlägt E. Davy vor, zur titrimetrischen Bestimmung des Chlors und ähnlicher

verwandter Operationen zu benutzen (Phil. Mag. (4.) XXI. No. 139. p. 214). Speciell empfiehlt er das Salz zur Prüfung des Chlorkalks, weil genauere Resultate gebend als die Methoden von Gay-Lussac und Otto.

Das Verfahren ist nach ihm folgendes: man vermischt ein bestimmtes Volum Chlorkalklösung mit einem Volum einer titrirten Kaliumeisencyanürlösung im Ueberschuss, und titrirt nachher den Ueberschuss des unzersetzten Ferrocyanürs durch eine titrirte zweifach-chromsaure Kalilösung aus, nachdem vor dem Zusatz des letzteren die Lösung stark mit Salzsäure angesäuert ist. Das Ende der Reaction ist angezeigt, wenn ein herausgenommener Tropfen mit sehr verdünntem Eisenchlorid auf eine Porcellanplatte sich nicht mehr blau oder grün färbt. Die Zersetzung des Kaliumeisencyanürs mit dem chromsauren Kali geht nach folgender Gleichung vor sich:

$6(K_2FeCy_3)$ u. $\dot{K}\dddot{C}r_2$ u. $7HCl = 3(K_3Fe_2Cy_6)$, $4KCl$, $\text{€}rCl_3$ u. $7\dot{H}$,

und darnach fertigt man die einander correspondirenden Gehalte beider Lösungen an. Beiläufig macht diess 21,122 Grm. krystallisirtes Kaliumeisencyanür auf 14,759 Grm. zweifach-chromsauren Kalis aus.

de Haen hat früher das übermangansaure Kali zur Titrirung des Kaliumeisencyanürs vorgeschlagen, der Verf. findet aber, dass Kalibichromat genauere Resultate giebt.

In gleicher Weise kann natürlich das Blutlaugensalz auch Anwendung finden bei der Werthbestimmung des Braunsteins, des übermangansauren Kalis (durch Rücktitrirung mit Kalibichromat), und schliesslich empfiehlt er auch das trockne Salz statt des Cyankaliums als Reducens bei den Proben auf Arsenik- und Quecksilberverbindungen.

---

4) Nachweisung der Alkaloide.

Gestützt auf die leichte Löslichkeit der giftigen Pflanzenbasen in Amylalkohol haben L. v. Uslar und J. Erdmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXX, 121) ein Verfahren ermittelt, welches selbst sehr geringe Mengen der Alkaloide nachzuweisen gestattet. Dasselbe ist folgendes:

Man rührt die zu untersuchenden Massen (die Verf. wählten dazu Speisebrei und faules Fleisch) mit Wasser zu dünnem Brei, säuert mit Salzsäure an und digerirt bei 60—80° C. einige Zeit. Dann wird colirt, der Rückstand nochmals mit heissem Salzsäure haltigen Wasser ausgezogen und die vereinten Colaturen mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Nach einigem Verdampfen über freiem Feuer wird die Lösung schliesslich im Wasserbad zur Trockne gebracht, und der Rückstand drei bis vier Mal mit heissem Fuselöl extrahirt. Das Extract, meist gelb gefärbt, wird hierauf mit heissem salzsäurehaltigen Wasser geschüttelt, welches ihm die Alkaloide entzieht und die Fette und Farbstoffe darin lässt. Durch mehrmaliges Schütteln der salzsauren Lösung mit frischem Fuselöl lassen sich die etwa noch vorhandenen Fette ausziehen und zuletzt ist die salzsaure Lösung ganz farblos. Man verdampft sie etwas, übersättigt sie mit Ammoniak und schüttelt sie mit heissem Fuselöl, hebt nach der Sonderung in der Ruhe die obere Schicht des Fuselöls, welche die Alkaloide aufgenommen, ab, und wiederholt diese Operation mit frischem Amylalkohol. Beim Verdampfen des Fuselöls im Wasserbad hinterbleiben die Alkaloide in der Regel so rein, dass mit ihnen die entscheidenden Prüfungen vorgenommen werden können. Sollte diess nicht der Fall sein, so reinigt man dieselben, nachdem sie in salzsaure Lösung gebracht sind, mit Amylalkohol und verfährt weiterhin wie vorher angegeben ist.

Die Proben, welcher die Verf. diese Methode unterworfen haben, wiesen aus, dass 5 Milligrm. Morphin in 2—3 Pfd. Speisebrei, selbst wenn derselbe in voller Fäulniss war, erkannt wurden. Ebenso 1 Tropfen Nicotin und 2 Tropfen Coniin in 1½ Pfd., 9 Milligr. Strychnin, 8 Milligr. Narcotin.

Ob in Vergiftungsfällen, wo die Alkaloide den lebenden Organismus durchlaufen und tödtlich gewirkt haben, die Nachweisung noch gelingt, wollen die Verf. durch eine Reihe Versuche ermitteln. Vorläufig empfehlen sie Fuselöl als Mittel zur technischen Ausziehung und Gewinnung der Alkaloide aus ihren Rohwaaren.

5) Ueber salpetrigsauren Aether.

Die Darstellung dieses Aethers wird nach Cary Lea (Sill. Amer. Journ. (2.) XXXII. No. 95. p. 178) ohne Beschwerden bewerkstelligt, wenn man 90 C.C. Salpetersäure von 1,37 spec. Gew., 150 C.C. Alkohol von 90 p.C. und 45 Grm. Eisenvitriol anwendet. Die Ausbeute ist reich, das Product zwar nicht frei von Aldehyd, aber auch nicht stärker als das gewöhnliche damit verunreinigt, und die Destillation geht rasch und ungestört von statten.

Die Einwirkung reducirender Stoffe auf den salpetrigsauren Aether ist je nach der Natur des reducirendes Agens verschieden, stets entsteht Ammoniak, aber von den Aethylbasen keine.

Alkoholische Zinnchlorürlösung zersetzt den salpetrigsauren Aether unter heftigem Aufbrausen ohne rothe Dämpfe. Die mit Kalihydrat destillirte Flüssigkeit, deren Gas in Salzsäure geleitet wird, giebt aber kaum eine Spur Ammoniak.

Schwefelwasserstoff zerlegt sich mit dem Aether unter Absatz von viel Schwefel und leichtem Aufbrausen. Die Lösung enthält viel Ammoniak und keine Aethylbase.

Essigsaures Eisenoxydul, d. h. Essigsäure, Weingeist und Eisenfeile zersetzen den salpetrigsauren Aether unter heftiger Stickoxydentwickelung. Das nach Zusatz von Kalihydrat erhaltene Destillat zeigte nur Spuren Ammoniaks.

---

6) Ueber die alkoholische Gährung.

Wenn eine Lösung von Zuckercandis und phosphorsaurem Ammoniak an der Luft steht, so entsteht bald, je nach den Umständen, eine mycodermische Vegetation oder die weinige Gährung. Diese letztere, welche V. Jodin verfolgt hat (*Compt. rend. t. LIII, p.* 1252), und eine spontane Gährung nennt, weil sie nicht durch directe Einpflanzung eines Gährungspilzes eingeleitet wird, verläuft zuweilen unter den gewöhnlichen bekannten, zuweilen aber auch unter ganz ungewöhnlichen Erscheinungen.

Das Ferment, welches während dieser Gährung sich absetzt, gleicht in seiner Structur zwar der Bierhefe, unterscheidet sich von dieser jedoch durch mehrere Eigenschaften. Zunächst nämlich kehrt es den Zucker während der Gährung nicht oder nur höchst unbedeutend um; sodann verwandelt es unter noch ganz unbekannten Bedingungen den Rohrzucker in eine neue mit ihm isomere Zuckerart, welche weit mehr rechts dreht als der Rohrzucker. Diese Verwandlung beobachtete der Verf. zuerst im August 1860 und konnte sie vermittelst des dabei sich erzeugenden Ferments in anderen Zuckerlösungen nicht wieder hervorrufen. Erst im Juni, Juli und August 1861 entstand das Ferment mit jener Wirkung von Neuem, und nun konnte er willkührlich mittelst desselben eine grosse Menge Zuckerlösungen in die neue Zuckerart überführen. Aber vom Monat September ab hörte die Kraft dieses Ferments auf und nun kehrte es in den Lösungen den Zucker stets um, wie gewöhnliche Bierhefe. Der Verf. weiss sich keine Rechenschaft über die Intermittenz der Erscheinung zu geben; alle Versuche mit Berücksichtigung des Lichts, der Wärme, der Zusammensetzung der Flüssigkeiten, die er bis jetzt angestellt, haben keinen Aufschluss gegeben, und er fragt, ob etwa die Atmosphäre zu gewissen Jahreszeiten eine besondere bisher unbekannte Einwirkung auf die in ihr verstreuten organischen Keime habe?

Bei jener „spontanen rechtsdrehenden alkoholischen Gährung" entstehen, so viel der Verf. bis jetzt ermittelte, zwei Zuckerarten, beide rechtsdrehend, der eine davon krystallisirbar, der andere amorph.

Den stark rechtsdrehenden, krystallisirbaren Zucker nennt der Verf. *Parasaccharose.* Er ist leicht zu reinigen, in 90 gradigem Alkohol wenig oder gar nicht, in Wasser sehr leicht löslich. Bei 100° schmilzt er nicht, färbt sich aber und scheint anfangende Zersetzung zu erleiden. Bei 15° im Vacuo getrocknet besteht er aus $C_{12}H_{11}O_{11}$. Sein Rotationsvermögen ist $= +108$ bei $+10^0$, und sogleich nach der Lösung vollständig vorhanden; es scheint sich mit steigender Temperatur ein wenig zu vermehren. Die alkalische Kupferoxydlösung reducirt dieser

Zucker weniger als Lactose. Verdünnte Schwefelsäure ändert ihn selbst bei 100° nicht merklich um, Salzsäure dagegen schwächt das Drehungsvermögen, erhöht die Reductionskraft (gegen Kupferoxyd) und bräunt die Lösung.

Der amorphe Zucker, dessen Reinheit und Homogenität übrigens noch nicht feststeht, ist hygroskopisch, im Vacuo schwer zu trocknen, wenn man nicht +50—60° anwendet, wird bei 100° flüssig, bräunt sich und beginnt sich zu zersetzen. Bei 15—20° im Vacuo möglichst getrocknet besteht er aus $C_{12}H_{12}O_{12} + 2\dot{H}$; bei 50° verliert er 1 Aeq. Wasser, bei 100° das zweite. Sein Drehungsvermögen (auf $C_{12}H_{12}O_{12}$ bezogen) ist nahezu +40° und seine Reductionskraft gegen alkalische Kupferlösung ist ungefähr wie die des Milchzuckers. Verdünnte Säuren, auch Schwefelsäure, verwandeln ihn wie die Parasaccharose, indem sein Drehungsvermögen auf +32° herabsinkt und seine Reductionskraft so stark wird wie die des Traubenzuckers. [Bei der Vergleichung der Reductionsvermögen geht der Verf. von den Werthen aus:

1	Aeq.	Traubenzucker	reducirt	10	Aeq.	Kupferoxyd].
1	„	Lactose	„	7	„	„
1	„	Parasaccharose	„	5	„	„

---

7) Fournetit.

Ch. Mène (*Compt. rend. t. LII, p.* 1326) hat dieses Mineral, welches er früher im Rhônedepartement in einer Bleimine fand (s. dies. Journ. LXXXII, 515), nun auch im Departement Hautes-Alpes in einer Bleimine angetroffen und bei seiner Analyse folgende Zahlen erhalten:

				In 1,00 Th. ohne Gangart.
Kupfer	0,305	0,304	0,305	0,308
Blei	0,103	0,101	0,103	0,115
Schwefel	0,181	0,169	0,172	0,217
Eisen	0,041	0,040	0,040	0,045
Arsenik	0,091	0,089	0,090	0,100
Antimon	0,197	0,193	0,196	0,215
Quarz	0,077	0,101	0,092	—
Verlust	0,004	0,003	0,002	—
	1,000	1,000	1,000	1,000
Dichte	4,300	4,303	4,308	

Er hat wie der Fournetit von Ardillats bei Beaujeu das Ansehen von Pyrit, nur ist seine Farbe stahlgrün, mit grünlichem Reflex, er ist amorph und dicht. Seine Formel würde aber sein: $3Cu_2S + 2Sb_2S_3 + PbS + Fe_2As_3$, statt der des Fournetits von Ardillats: $3Cu_2S + 3Sb_2S_3, PbS + FeAs$.

Nach diesen Formeln glaubt der Verf. die Gruppe der Fahlerze in vier Gruppen abtheilen zu müssen:

1) Diejenigen, welche viel Arsenik enthalten: Tennantite.
2) Diejenigen, welche Antimon und kein Blei enthalten: Panabase.
3) Diejenigen, welche Antimon u. Blei enthalten: Bournonite.
4) Diejenigen, welche Antimon, Blei und Arsen enthalten: Fournetite.

Die Fournetite enthalten alle ein wenig Silber, dessen Menge aber veränderlich ist; der von Ardillats 0,0005 bis 0,0021; der von Val-Godemar 0,0008 bis 0,0011; eine Menge, welche keinen Einfluss auf die Formel hat.

---

8) Ueber den Gyrolit von der Fundy-Bai.

Dieses bisher nur auf der Insel Skye, in Grönland und auf Faröe gefundene Mineral findet sich nach H. How (Sill. Am. Journ. (2.) XXXII. No. 94. p. 13) auch in Neu-Schottland zwischen Margaretville und Port George auf der Oberfläche eines krystallinischen Apophyllits. Es waren kugelige Concretionen von Perlglanz, und die Eigenschaften stimmten mit den von Anderson am Gyrolit von Skye beschriebenen überein, eben so wie die Zusammensetzung.

Die Analyse ergab in 100 Th.:

Wasser	15,05
Kieselerde	51,90
Kalk	29,95
Thonerde	1,27
Magnesia	0,08
Kali	1,60

Der Gyrolit ist nach dem Verf. augenscheinlich aus dem Apophyllit entstanden, indem Gewässer das Alkali und Fluorcalcium des letzteren fast ganz wegführten und dafür Kalk an die Stelle setzten. Das zeigt ein Vergleich der Zusammensetzung beider und das gleichzeitige Vorkommen gewisser Mineralien in den Höhlungen des zersetzten Apophyllits, welche bisweilen mit Kalkspath und Gyrolit, bisweilen blos mit Kalkspath erfüllt sind.

XVII.
Chemische Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus den Verhandlungen der naturf. Gesellsch. in Basel. Vom Verf. mitgetheilt.)

I.
Ueber die allotropen Zustände des Sauerstoffs.

Die Annahme dreier verschiedener allotropen Zustände des Sauerstoffs ist eine so ungewöhnliche, dass die thatsächlichen Beweise für die Richtigkeit derselben nicht genug gehäuft werden können, wesshalb ich im Nachstehenden einige weitere Ergebnisse meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand mittheilen will, welche nach meinem Dafürhalten so sind, dass sie über diese dreifache Zuständlichkeit keinen Zweifel walten lassen dürften.

Da die beiden von mir angenommenen thätigen und einander entgegengesetzten Modificationen des Sauerstoffs: das Ozon und Antozon in einigen ihrer Eigenschaften einander bis zur Verwechslung sich gleichen, wie z. B. in ihrem Geruch und der Fähigkeit, das feuchte Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, so sei auch zunächst von denjenigen Eigenschaften die Rede, durch welche ⊖ und ⊕ auf das Schärfste von einander sich unterscheiden. Meine früheren Versuche haben dargethan, dass die Basis der Manganoxydulsalze einzig und allein durch den ozonisirten Sauerstoff (⊖) zum Superoxyd unter Abscheidung der Säuren oxydirt werde, woher es kommt, dass trockne oder feuchte z. B. mit Mangansulfat behaftete Papierstreifen in ozonisirter Luft ziemlich rasch sich bräunen und daher als specifisches Reagens auf ⊖ dienen können.

Bekanntlich nehme ich an, dass das Baryumsuperoxyd ein Antozonid = BaO + ⊕ sei, und der aus ihm mittelst des ersten Hydrats der Schwefelsäure in der Kälte entbundene Sauerstoff neben O auch noch kleine Mengen von

Θ enthalte, dessen Anwesenheit der besagte Sauerstoff sowohl seinen ozonartigen Geruch als auch die Fähigkeit verdankt, feuchtes Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und mit HO Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen. Wie lange man nun mangansulfathaltiges Papier der Einwirkung solchen Sauerstoffs aussetzen mag, nie wird dasselbe auch nur spurweise gebräunt werden, welches negative Verhalten allein schon beweist, dass besagter Sauerstoff kein Θ enthalte. Es unterscheidet sich jedoch letzterer vom ozonisirten Sauerstoff auch noch durch die positive Eigenschaft, dass Jener das durch Ozon gebräunte Mangansulfatpapier wieder entfärbt. Um sich hiervon in einfachster Weise zu überzeugen, verfahre man folgendermaassen: Man bräune einen mit Mangansulfatlösung getränkten Papierstreifen in ozonisirter Luft deutlich aber nicht zu stark, und hänge denselben in einem Gefäss auf, in welchem mit Hülfe reinen Vitriolöls aus gleich beschaffenem Baryumsuperoxyd Sauerstoff entbunden worden. Nach kürzerem oder längerem Verweilen des Papiers (je nach der Stärke seiner Färbung) in dem Gase wird die Entfärbung desselben mehr oder minder rasch erfolgen, und ich will nicht unbemerkt lassen, dass dieses Bleichen wesentlich dadurch beschleunigt wird, dass man den gebräunten Streifen im feuchten Zustande der Einwirkung des Θ-haltigen Gases aussetzt, und noch mehr so, wenn das hierzu dienende Wasser durch SO_3 schwach angesäuert ist.

Noch ganz deutlich in der angegebenen Weise gebräuntes Papier bleichte ich in wenigen Minuten vollständigst aus und hat man eine mit stark ozonisirter Luft gefüllte Flasche zur Hand, so lässt sich der gleiche Streifen in kurzer Zeit zu wiederholten Malen bräunen und entfärben dadurch, dass man denselben bald in eine Ozonatmosphäre, bald in das aus BaO_2 entbundene Sauerstoffgas einführt. Kaum möchte es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass das unter den erwähnten Umständen erfolgende Bleichen des gebräunten Papiers auf der Bildung des farblosen Mangansulfats beruht.

Aus diesen Angaben erhellt, dass der aus BaO_2 entundene, ozonartig riechende Sauerstoff gegen das Mangan-

sulfat völlig unthätig sich verhält, während der ozonisirte Sauerstoff selbst das an die stärksten Säuren gebundene Manganoxydul rasch in Superoxyd verwandelt, welches seinerseits durch den riechenden Theil des aus BaO_2 abgeschiedenen Sauerstoffs wieder zu Oxydul reducirt wird. Es sind diess aber offenbar einander genau entgegengesetzte Wirkungen, nämlich oxydirende und reducirende, welche unmöglich von einer und eben derselben Sauerstoffmodification hervorgebracht werden können und desshalb auch zu dem Schlusse berechtigen, dass der aus BaO_2 stammende, riechende und thätige Sauerstoff vom Ozon nicht blos verschieden, sondern Letzterem seiner Wirksamkeit nach geradezu entgegengesetzt d. h. Antozon sei, welche Folgerung ich übrigens schon früher aus einer Anzahl anderartiger Thatsachen gezogen habe*).

Wir entnehmen ferner aus obigen Angaben, dass die beiden entgegengesetzt thätigen Sauerstoffarten mit Hülfe des mangansulfathaltigen und durch Mangansuperoxyd gebräunten Papiers beinahe ebenso leicht von einander sich unterscheiden lassen, als mittelst blauen und gerötheten Lakmuspapiers eine Säure von einem Alkali.

Es giebt indessen noch einige andere Mittel, durch welche der Unterschied zwischen Ozon und Antozon gleich leicht aufgefunden werden kann, und zu denselben gehört in erster Linie die Uebermangansäure. Lässt man ein kleines Stück Bimsteim**), getränkt mit der durch SO_3 schwach angesäuerten Lösung der genannten Säure oder ihres Kalisalzes einige Zeit in dem aus BaO_2 entbundenen Sauerstoff verweilen, so erscheint es völlig entfärbt, und

---

*) Da die französischen Chemiker, wenn sie thätigen Sauerstoff bezeichnen wollen, noch häufig von „*Oxygène à l'état naissant*" zu reden pflegen, dieser Ausdruck aber irrthümlichen Vorstellungen über die nächste Ursache der Wirksamkeit dieses Elements Raum giebt und wir nun wissen, dass auch der freie gasförmige Sauerstoff in thätigen Zuständen existiren kann, so dürfte es zeit- und sachgemäss sein, jenseits des Rheins in diesen Fällen einer richtigeren Sprachweise sich zu bedienen.

**) Anstatt der Papierstreifen wende ich dieses poröse Mineral an, um die reducirende Einwirkung der Cellulose auf die gelöste Uebermangansäure zu vermeiden.

setzt man das so gebleichte Bimsteinstück der Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffs aus, so bräunt sich dasselbe in Folge des unter diesen Umständen aus dem schwefelsauren Manganoxydul entstandenen Mangansuperoxydhydrates.

Aehnlich dem Mangansulfat u. s. w. kann auch das basisch-essigsaure Bleioxyd zur Unterscheidung des Ozons vom Antozon dienen. Meinen Versuchen gemäss wandelt Ersteres das genannte Salz in Bleizucker und Bleisuperoxyd um, wesshalb ein mit Bleiessig getränkter Papierstreifen längere Zeit der Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffs ausgesetzt, auf das Tiefste gebräunt wird, wobei indessen noch zu bemerken ist, dass anfänglich die Färbung des Papiers eine gelbe ist, welche von einer mennigeähnlichen, aus Superoxyd und Oxyd bestehenden Verbindung herrührt, die aber allmählich gänzlich zu PbO_2 oxydirt wird. Diese Wirkung bringt der riechende aus BaO_2 erhaltene Sauerstoff nicht nur nicht hervor, sondern er besitzt umgekehrt das Vermögen, das durch PbO_2 gebräunte Papier wieder zu entfärben. Um ein solches Reagenspapier sich zu bereiten, lasse man einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen in stark ozonisirter Luft so lange verweilen, bis er deutlich gelb geworden; man tauche ihn dann in stark verdünnte NO_4-freie Salpetersäure, wodurch er gebräunt wird, und bringe denselben hierauf in ein Gefäss, in dem aus BaO_2 Sauerstoff entbunden worden, unter welchen Umständen das Papier bald weiss erscheint, falls es nur schwach gebräunt war. Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass auch das Bleisuperoxyd durch den riechenden Theil des aus BaO_2 abgeschiedenen Sauerstoffs zu Oxyd reducirt wird.

Das Ozon verhält sich gegen die gelöste Chromsäure durchaus unthätig, während dieselbe unter geeigneten Umständen durch den aus BaO_2 abgetrennten Sauerstoff zu Chromoxyd reducirt wird. Setzt man ein kleines Stück Bimsteim, getränkt mit einer stark verdünnten SO_3-haltigen Chromsäurelösung, die aber das Mineral doch noch deutlich gelb färbt, längere Zeit der Einwirkung des besagten Sauerstoffs aus, in der Weise, dass man dasselbe an einem dünnen Platindraht in einer mit diesem riechenden Gase

gefüllten Flasche aufhängt, so verschwindet allmählich die gelbe Färbung des Bimsteins, und wird derselbe grün in Folge des unter diesen Umständen gebildeten schwefelsauren Chromoxyds.

Was nun die desoxydirenden Wirkungen betrifft, welche der riechende Theil des aus BaO_2 entbundenen Sauerstoffs auf die Superoxyde des Mangans und Bleis, wie auch auf die Uebermangan- und Chromsäure hervorbringt, so erklären sie sich nach meinem Dafürhalten einfach in folgender Weise.

Die genannten reducirbaren Sauerstoffverbindungen gehören der Classe der Ozonide an, d. h. enthalten Θ oder sind $= MnO + \Theta$, $PbO + \Theta$, $Mn_2O_2 + 5\Theta$ und $Cr_2O_3 + 3\Theta$. Der aus $BaO + \oplus$ mittelst Vitriolöls abgeschiedene Sauerstoff enthält neben O (in Folge der bei der Abscheidung stattfindenden Erhitzung aus $\oplus$ hervorgegangen) auch noch kleine Mengen von $\oplus$, und trifft nun dieses freie Antozon mit dem gebundenen Θ der genannten Ozonide zusammen, so gleichen sich beide (in äquivalenten Verhältnissen) zu neutralem Sauerstoff oder O aus, welcher als solcher nicht mehr in gebundenem Zustande verbleiben kann, wesshalb den Ozoniden ihr Θ-Gehalt durch $\oplus$ eben so gut, als durch eine leicht oxydirbare Substanz entzogen werden kann. Dass die gleichen Ozonide unter geeigneten Umständen auch durch chemisch gebundenes $\oplus$, d. h. durch die Antozonide $HO + \oplus$, $BaO + \oplus$ u. s. w. unter Entbindung neutralen Sauerstoffs leicht reducirt werden, ist nun eine wohl bekannte Thatsache, und ich sollte desshalb denken, es lägen jetzt Thatsachen genug vor, welche beweisen, dass es zwei einander entgegengesetzt thätige Zustände des Sauerstoffs gebe, wie unmöglich es uns dermalen auch noch ist, den nächsten Grund dieser Zweispaltigkeit einzusehen.

Schliesslich dürfte noch folgende Angabe am Orte sein. Unlängst habe ich gezeigt, dass das freie Antozon, wie es im Wölsendorfer Flusspath angetroffen wird, und auch mittelst Schwefelsäure in kleinen Mengen aus Baryumsuperoxyd erhalten werden kann, die Fähigkeit besitze, mit Wasser sofort zu HO_2 sich zu verbinden, ein Verhal welches weder dem ı noch gewöhnlichen Sa

stoff zukommt. Von dieser Verbindbarkeit des Antozons mit Wasser kann man sich rasch und einfach in folgender Weise überzeugen, welches Verfahren desshalb auch zu einem Vorlesungsversuche sich eignen dürfte. Man trage in ein etwa 100 C.C. fassendes und mit einem eingeriebenen Stöpsel versehenes Fläschchen, dessen Boden einige Linien hoch mit dem ersten Hydrate chemisch reiner Schwefelsäure bedeckt ist, etwa ein Gramm reinsten Baryumsuperoxyds nach und nach ein, hänge im Gefäss einen mit Wasser getränkten Streifen Filtrirpapiers auf und lasse denselben darin einige Minuten lang verweilen. Unter diesen Umständen wird nun schon so viel HO_2 im benetzten Papier sich gebildet haben, dass es mit Hülfe empfindlicher Reagentien augenfälligst sich nachweisen lässt. Zu diesem Behufe ziehe man besagten Streifen mit einigen Grammen Wasser aus, füge dem Auszug erst einige Tropfen stark verdünnten jodkaliumhaltigen Kleisters, dann einen Tropfen ebenfalls stark verdünnter Eisenvitriollösung zu, und man wird finden, dass das Gemenge sich sofort bläut, welche Färbung, meinen früheren Versuchen gemäss, über die Anwesenheit von HO_2 keinen Zweifel übrig lässt. Bei diesem Versuche kann man anstatt des befeuchteten Papiers auch ein reines mit Wasser getränktes Badeschwämmchen anwenden.

II.
Ueber die Darstellung des Ozons auf chemischem Wege.

Nach vieljährigem vergeblichen Bemühen ist es mir endlich gelungen, auf chemischem Wege den ozonisirten Sauerstoff aus einem Ozonid abzutrennen, ein Erfolg, welcher der Hoffnung Raum geben dürfte, dass wir dahin gelangen werden, diesen merkwürdigen Körper nicht nur reichlicher als bisher darzustellen, sondern ihn vollkommen rein zu erhalten. Jedenfalls wird aber diese neue Bereitungsweise zu einer genaueren Kenntniss der in mancher Beziehung immer noch räthselhaften Natur des Ozons füh-
wesshalb ich geneigt bin, den gethanen Fund als einen

Fortschritt in der Erforschung dieses so schwierigen und für die theoretische Chemie keineswegs unwichtigen Gegenstandes anzusehen.

Die blaurothe Lösung des übermangansauren Kalis in verdünnter Schwefelsäure wird meinen früheren Mittheilungen zufolge durch alle Antozonide, und daher auch durch das Baryumsuperoxyd, unter lebhafter Entbindung geruchlosen d. h. gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung schwefelsauren Manganoxyduls und Baryts zersetzt.

Anders verhält sich die olivengrüne Lösung des besagten Permanganats in dem ersten Hydrate der Schwefelsäure gegenüber dem Baryumsuperoxyde; denn trägt man Letzteres in die erwähnte Lösung ein, so findet zwar auch eine Gasentwickelung statt, es besitzt aber die auftretende Luftart einen äusserst starken Geruch, der demjenigen des Ozons nicht nur sehr ähnlich, sondern ganz und gar gleich ist. Ueberdiess bringt das fragliche Gas auch noch alle übrigen Wirkungen des ozonisirten Sauerstoffs in ausgezeichnetster Weise hervor, wie diess die nachstehenden Angaben zur Genüge zeigen werden.

Ehe ich jedoch die Eigenschaften unseres Gases näher beschreibe, wird es sachdienlich sein, die von mir befolgte Darstellungsart desselben kurz anzugeben. In chemisch reiner Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. löse ich in der Kälte chemisch reines und fein gepulvertes Kalipermanganat so reichlich auf, dass die erhaltene Flüssigkeit bis zur Undurchsichtigkeit tief olivengrün gefärbt erscheint. Diese Lösung wird in eine Flasche mit doppeltem Halse gebracht, an der man Vorrichtungen anbringt, welche es gestatten, durch die eine Mündung des Gefässes fein gepulvertes Baryumsuperoxyd in die Flüssigkeit nach Belieben einzuführen und durch die andere (mittelst einer eingefügten und gebogenen Röhre) die unter diesen Umständen sich entbindende Luft über Wasser aufzufangen. Das so erhaltene Gas besitzt folgende Eigenschaften.

Physiologische Eigenschaften. Wie schon vorhin bemerkt, riecht das Gas vollkommen gleich dem auf elektrischen und Volta'schen Wege oder bei der langsamen Verbrennung des Phosphors erhaltenen Ozon. Dasselbe auch nur in

geringen Mengen in die Lungen eingeführt, verursacht sofort eine Art von Engbrüstigkeit, und wiederholt eingeathmet eine Entzündung der Schleimhäute, d. h. Catarrh. Wie ich mir bei meinen ersten Arbeiten über das Ozon durch öfteres Riechen an Gefässen, welche diese Materie in merklichen Mengen enthielten, einen heftigen Husten zuzog, so auch neulich wieder, als ich zum ersten Mal das in Rede stehende Gas darstellte. Ich habe noch nicht die nöthige Zeit gefunden, auch an Thieren Versuche damit anzustellen, es lassen aber die weiter unten erwähnten Thatsachen nicht im Mindesten daran zweifeln, dass unser Gas völlig gleich dem Ozon auf den Organismus einwirken werde.

Volta'sche Eigenschaften. Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass ein in ozonisirtem Sauerstoff nur kurze Zeit verweilender Platinstreifen kräftigst negativ polarisirt werde und finde, dass unser Gas die gleiche Volta'sche Wirkung hervorbringe, welche Polarisation, wie die durch das Ozon verursachte, durch mässige Erhitzung des Metallstreifens sofort aufgehoben wird. Unlängst erwähnte ich der Thatsache, dass in Volta'scher Hinsicht das Ozon negativ zum Antozon sich verhalte, und in der gleichen Beziehung steht auch das fragliche Gas zu ⊕.

Chemische Eigenschaften. Man kann das Gas ganz allgemein als eine äusserst kräftig oxydirende Materie bezeichnen, wie aus den nachstehenden Einzelangaben erhellen wird.

1) Es zerstört schon bei gewöhnlicher Temperatur alle organischen Farbstoffe mit der grössten Energie, so dass es z. B. einen mit Indigo- oder Lakmustinctur gebläuten Papierstreifen rasch bleicht.

2) Bei hinreichend langer Einwirkung auf die feste oder gelöste Pyrogallussäure verbrennt es dieselbe vollständig zu Kohlensäure und Wasser, sie erst durch gefärbte Huminsubstanzen und Kleesäure hindurch führend; woher es kommt, dass ein mit Brenzgallussäurelösung benetzter Papierstreifen in dem Gase sofort sich färbt, bald aber wieder gebleicht wird. Dasselbe wirkt in ähnlicher Weise auf die Gallus- und Gerbgallussäure ein.

3) Es oxydirt rasch und kräftigst das Anilin, wesshalb ein mit dieser farblosen Flüssigkeit benetzter Papierstreifen in dem Gase unverweilt sich tief bräunt, durch gelbroth hindurch gehend. Auch auf das Hämatoxylin wirkt es rasch oxydirend ein, wie daraus erhellt, dass Papierstreifen, getränkt mit der geistigen Lösung dieses Chromogens und beinahe trocken der Einwirkung des Gases ausgesetzt, erst schnell auf das Tiefste sich braunroth färben und dann sich bleichen.

4) Das Gas ist unfähig, mit Wasser zu HO_2 sich zu verbinden, vermag dagegen das letztere zu Wasser zu reduciren, indem es selbst, wie seinen Geruch, so auch sein oxydirendes Vermögen verliert.

5) Es oxydirt schon in der Kälte das Silber zu Superoxyd mit der grössten Schnelligkeit, wie aus der Thatsache hervorgeht, dass ein polirtes Blech chemisch reinen Silbers selbst bei einer Temperatur von 20° unter Null sofort mit einer schwarzen Hülle von Silbersuperoxyd sich überzieht.

6) Es oxydirt das metallische Blei zu Superoxyd, wie daraus erhellt, dass ein polirtes Stäbchen dieses Metalles im Gase braun anläuft, was von PbO_2 herrührt; es ist jedoch erwähnenswerth, dass das Blei ungleich langsamer als das Silber oxydirt wird.

7) Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit wird das Arsen durch unser Gas ziemlich rasch zu Arsensäure oxydirt, woher es kommt, dass dünne, um eine Glasröhre gelegte Arsenflecken in demselben rasch verschwinden unter Zurücklassung einer farblosen Substanz, welche befeuchtetes Lakmuspapier stark röthet.

8) Es zersetzt augenblicklich die Jodmetalle unter Ausscheidung von Jod und bläut daher augenblicklich den jodkaliumhaltigen Stärkekleister auf das Tiefste.

9) Es oxydirt die Basis der Manganoxydulsalze zu Superoxyd, wesshalb z. B. mangansulfathaltige Papierstreifen in dem Gase rasch sich bräunen.

10) Es oxydirt die Hälfte der Basis des basisch-essigsauren Bleioxyds anfänglich zu einer Art von Mennige und dann völlig zu [illegible]d, wesshalb mit Bleiessig getränkte

Papierstreifen in dem Gase anfänglich gelb und später tief braun werden.

11) Es wandelt rasch eine Reihe von Schwefelmetallen in Sulfate um, woher es kommt, dass z. B. durch Schwefelblei gebräunte Papierstreifen in unserem Gase sich schnell ausbleichen.

12) Es verwandelt selbst das feste gelbe Blutlaugensalz in das rothe Cyanid unter Bildung von Kali und Ausscheidung von Wasser, wesshalb ein in dem Gas aufgehangener Krystall des gelben Cyanürs allmählich von aussen nach innen roth, alkalisch und nass wird.

13) Mit Kohlenpulver in Berührung gesetzt, verliert das Gas augenblicklich seinen Geruch wie auch alle die oben erwähnten Eigenschaften.

14) Die gleiche Veränderung erleidet das Gas unter dem Einflusse der Wärme, wie daraus abzunehmen, dass es, durch eine enge auf 150° erhitzte Glasröhre strömend, vollkommen geruchlos und aller seiner sonstigen Eigenschaften verlustig austritt.

Vergleicht man die Eigenschaften des in Rede stehenden Gases mit denjenigen des Ozons, so ergiebt sich, dass zwischen denselben die vollkommenste Gleichheit besteht, wesshalb ich auch nicht im Geringsten daran zweifle, dass unser Gas seine Eigenschaften dem Ozon verdanke.

Ehe ich weiter gehe, sei es mir gestattet, noch einmal auf das Verhalten des Ozons zu den Manganoxydulsalzen aufmerksam zu machen, deren Basis erwähntermaassen durch Θ zu Mangansuperoxyd oxydirt und desshalb ein mit diesen Salzen behafteter Papierstreifen dadurch rasch gebräunt wird. Es ist diese Oxydationswirkung eine so scharf kennzeichnende Eigenschaft des Ozons, dass es dadurch mit vollkommenster Sicherheit nicht nur vom Antozon und gewöhnlichen Sauerstoff, sondern auch von solchen Substanzen unterschieden werden kann, welche viele anderen Ozonwirkungen hervorbringen, wie z. B. das Chlor, Brom, die Untersalpetersäure u. s. w. diess thun; wesshalb mangansulfathaltiges Papier, wenn auch nicht als das empfindlichste, doch als das sicherste und charakteristischste Reagens auf den ozonisirten Sauerstoff bezeichnet werden

darf. Und wie aus obigen Angaben erhellt, bräunt unser Gas das besagte Reagenspapier ziemlich rasch, welche Thatsache daher allein schon beweist, dass dasselbe ozonhaltig sei.

Die meisten der oben erwähnten Reactionen des Gases lassen sich in einfachster Weise hervorbringen und daher auch bei Vorlesungen ganz bequem zeigen. Man bedecke den Boden eines Fläschchens, das nicht grösser als ein Däumling zu sein braucht, einige Linien hoch mit dem ersten Hydrate der Schwefelsäure, führe in dasselbe so viel gepulvertes Kalipermanganat ein, bis die Flüssigkeit tief olivengrün erscheint, und streue nun eine kleine Prise fein gepulverten Baryumsuperoxyds in die Salzlösung ein. Unter diesen Umständen wird sofort der so charakteristische Ozongeruch der Nase bemerklich werden, und führt man in das Fläschchen einen feuchten mangansulfathaltigen Papierstreifen ein, so bräunt sich derselbe deutlich in kurzer Zeit, und kaum ist nöthig beizufügen, dass befeuchtetes Jodkaliumstärkepapier augenblicklich auf das Tiefste gebläut wird. Hieraus ersieht man, dass schon mit einer winzigen Menge von Material einige der schlagendsten Versuche über die chemische Darstellung des Ozons in kürzester Zeit sich ausführen lassen.

Wenn nun auch die voranstehenden Angaben es ausser Zweifel stellen, dass das aus der grünen Lösung des Kalipermanganats in Vitriolöl mittelst BaO_2 entbundene Gas Θ enthält, so ist es doch kein reines Ozon, sondern ein Gemenge desselben mit neutralem Sauerstoff. Mir vorbehaltend, späterhin das Verhältniss genauer anzugeben, in welchem O und Θ in diesem Gemenge auftreten, will ich vorläufig nur so viel bemerken, dass dasselbe trotz seines starken Ozongeruchs und oxydirenden Vermögens nur zum kleineren Theile vom Silber oder gelösten Jodkalium aufgenommen wird, und das rückständige und geruchlos gewordene Gas wie gewöhnlicher Sauerstoff sich verhält, was beweist, dass nur ein kleiner Bruchtheil des besagten Gemenges aus Ozon besteht.

Es ist zwar schon im Eingange dieser Mittheilung bemerkt worden, *dass nur mit* Hülfe des Baryumsuperoxyds

aus der Lösung des Kalipermanganats in concentrirter Schwefelsäure Ozon entwickelt werden könne, ich muss aber noch einmal auf diese Thatsache zurückkommen und noch einige andere Umstände besprechen, welche auf die chemische Darstellung des Ozons Bezug haben.

Zunächst sei bemerkt, dass bei der Auflösung des Kalipermanganats in kaltem Vitriolöl keine Gasentwickelung wahrgenommen wird und es den Anschein hat, als ob diese Säure bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf das Salz ausübe. Dem ist jedoch nicht ganz so, wie daraus erhellt, dass ein weisser Papierstreifen, in einiger Entfernung über der besagten Lösung aufgehangen, sich erst nach und nach röthet und dann bräunt. Wird der Boden eines etwa 6" hohen und 2" weiten Glascylinders mit der gleichen Lösung bedeckt, so bemerkt man nach einiger Zeit an den oberen Wandungen des Gefässes einen gefärbten Anflug, der mit der Zeit immer stärker wird, so dass die höheren Stellen des Cylinders sich verdunkeln. Zu gleicher Zeit lässt sich ein schwacher eigenthümlicher Geruch wahrnehmen, der jedoch von demjenigen des Ozons verschieden ist, und hängt man in dem Gefäss einen feuchten Streifen Jodkaliumstärkepapiers auf, so bläut sich derselbe allmählich auf das Tiefste. Was nun den besagten Anflug betrifft, so ist derselbe anfänglich roth und mit der gleichen Farbe in Wasser löslich; er wird jedoch nach und nach braun und unlöslich, sich nun wie Mangansuperoxyd verhaltend. Bemerken will ich noch, dass die Lösung des Kalipermanganats in verdünnterer Schwefelsäure, welche roth anstatt grün ist, weder riecht, noch den darüber aufgehangenen Jodkaliumkleister bläut, noch auch den erwähnten Anflug erzeugt.

Aus diesen Angaben erhellt, dass die concentrirte Schwefelsäure aus dem Kalipermanganat kleine Mengen einer oxydirenden manganhaltigen Materie schon bei gewöhnlicher Temperatur dampfförmig entbindet, und es fragt sich nun, was diese Materie sei. Da das bei meinen Versuchen angewendete Kalipermanganat und Schwefelsäurehydrat chemisch rein waren und darin namentlich keine Spur von Chlor sich nachweisen liess, so kann die fragliche

Materie auch nicht das flüchtige (Dumas'sche) Manganchlorid sein, welches allerdings Wirkungen ähnlich den beschriebenen hervorbringt und auch durch Vitriolöl aus dem mit alkalischen Chlormetallen verunreinigten Kalipermanganat entbunden wird.

Zur Erklärung der erwähnten Erscheinungen wird man wohl annehmen müssen, dass die Uebermangansäure schon bei gewöhnlicher Temperatur einen gewissen Grad von Flüchtigkeit besitze und sie es sei, welche aus der grünen Lösung (die man als ein Gemenge von freier Mn_2O_7 und doppelt-schwefelsaurem Kali in Vitriolöl ansehen darf) langsam verdampfend den beschriebenen Anflug bilde, anfänglich als Uebermangansäure bestehend, später aber in Superoxyd und gewöhnlichen Sauerstoff zerfallend. Der schwache eigenthümliche Geruch, welcher sich aus der grünen Lösung entwickelt, wie auch die Bläuung des über ihr hängenden Jodkaliumkleisters würde selbstverständlich ebenfalls von dampfförmiger Uebermangansäure herrühren.

Es ist bereits erwähnt worden, dass beim Zusammentreffen des Baryumsuperoxyds mit der Lösung des Kalipermanganats in verdünnter Schwefelsäure gewöhnlicher Sauerstoff entbunden werde, der auch keine Spur von Ozon und Antozon enthält, wie schon die Geruchlosigkeit des Gases und die Unfähigkeit desselben, den Jodkaliumkleister zu bläuen, diess zur Genüge beweist.

Wie geschieht es nun aber, dass bei Anwendung der Lösung des gleichen Salzes in concentrirter Schwefelsäure neben dem gewöhnlichen auch noch ozonisirter Sauerstoff und zwar in merklichen Mengen zum Vorschein kommt, oder die Frage anders gestellt, warum neutralisirt in dem letzteren Falle das Θ des Baryumsuperoxyds das Θ der Uebermangansäure nicht eben so vollständig, als diess im Ersteren geschieht? Wenn es mir dermalen auch noch unmöglich ist, die Frage genügend zu beantworten, so kann ich doch nicht umhin, hier einige Bemerkungen zu machen, welche vielleicht zum Verständniss der noch unbegriffenen Thatsache Einiges beitragen könnten.

Zunächst will ich daran erinnern, dass das Kalipermanganat nur dann mit grüner Farbe in der Schwefelsäure

sich löst, wenn der Wassergehalt derselben eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Ist diess der Fall, so zeigt die Lösung eine braune oder rothe Färbung, woher es kommt, dass bei allmählichem Wasserzusatz die Farbe der Lösung des Salzes in Vitriolöl sich verändert und von grün erst in braun und bei weiterer Verdünnung in roth übergeht. Merkwürdig ist nun die Thatsache, dass das Baryumsuperoxyd aus der sauren Lösung nur so lange Ozon zu entbinden vermag, als diese noch grün gefärbt ist, aber keine Spur mehr, sobald dieselbe entweder braun oder roth gefärbt erscheint*).

Vor allem scheint mir gewiss zu sein, dass das unter den erwähnten Umständen zum Vorschein kommende Ozon aus der Uebermangansäure stammt, welche ich der schon anderwärts von mir angegebenen Gründe halber zu der Gruppe der Ozonide zählen muss, während das Baryumsuperoxyd ein Antozonid ist. Nimmt man nun an, die besagte Säure sei zunächst aus zwei Aequivalenten Manganoxydul und fünf Aequivalenten ozonisirten Sauerstoffs zusammengesetzt, so ist es denkbar, dass die chemische Ver-

*) Vielleicht wäre es so schwer nicht, die oben gestellte Frage zu beantworten, wüssten wir, warum das übermangansaure Kali in concentrirter Schwefelsäure mit grüner, in der verdünnteren Säure mit brauner oder rother Farbe sich löst, da ohne Zweifel dieser Farbenunterschied auch einen chemischen Grund hat und irgendwie mit der Thatsache zusammenhängt, dass wir in dem einen Falle Ozon, im anderen aber keines erhalten. Die optischen und chemischen Eigenschaften eines Körpers sind sicherlich auf eine ganz andere Weise unter einander verknüpft, als etwa der Inhalt zufällig neben einander aufgeklebter Maueranschläge, und man wird wohl nicht stark in der Annahme irren, dass die einen Eigenschaften nur ein veränderter Ausdruck oder eine Folge der anderen seien. Noch ist uns aber der zwischen dem optischen und chemischen Verhalten der Stoffe bestehende Zusammenhang ein um und um versiegeltes Buch, wesshalb uns derselbe als eine Zufälligkeit erscheint; es kommt jedoch sicherlich die Zeit, wo die Einsicht in den Zusammenhang beider Arten von Eigenschaften das emsigst angestrebte Ziel chemisch-physikalischer Forschungen sein, und man auf dieses Verständniss wenigstens eben so grossen Werth legen wird, als heutigen Tages auf die Ermittellung der Zusammensetzungsformel einer chemischen Verbindung.

gesellschaftung dieser beiden Materien (Andere würden vielleicht das Wort „Atomcomplexe“ gebrauchen, um damit meine Ansicht auszudrücken) schon dadurch aufgehoben werden könnte, dass nur ein Theil des ozonisirten Sauerstoffs der Uebermangansäure durch das ⊕ des Baryumsuperoxyds zu O neutralisirt würde und der Rest von Θ unverändert in Freiheit gesetzt würde.

Die Thatsache, dass beim Zusammentreffen von BaO_2 mit der grünen Permanganatlösung neben Θ auch O und zwar letzteres in vorwaltender Menge entbunden wird, zeigt augenscheinlich, dass auch unter diesen Umständen die entgegengesetzt thätigen Sauerstoffantheile des in Wechselwirkung tretenden Ozonides und Antozonides dem grösseren Theile nach zu neutralem Sauerstoff sich ausgleichen oder die Uebermangansäure und das Baryumsuperoxyd unter Entbindung von O sich gegenseitig desoxydiren. Welchem Umstande soll man es aber beimessen, dass in dem einen Falle nur eine theilweise, im anderen Falle dagegen die vollständigste Neutralisation des ozonisirten Sauerstoffs der Uebermangansäure bewerkstelligt wird? Möglicherweise könnte die vollständige Neutralisation des besagten Θ durch eine einfache physikalische Ursache verhindert und eben dadurch das Auftreten von Ozon bedingt werden. Die Lösung des Kalipermanganats in Vitriolöl ist ungleich zäher als diejenige des gleichen Salzes in der verdünnteren Säure; es muss daher in der grünen Lösung die Beweglichkeit der Massentheile der darin auf einander wirkenden Materien geringer sein, als es diejenige der gleichen Theile in der rothen Lösung ist, wesshalb auch der Ausgleichung des in dem Ozonid und Antozonid vorhandenen Θ und ⊕ die zähere Flüssigkeit einen Widerstand entgegensetzt, grösser als derjenige ist, welchen die dünnflüssigere oder rothe Lösung zu leisten vermag. Ich wiederhole jedoch, dass ich weit entfernt bin, die geäusserte Ansicht für mehr als eine Möglichkeit zu halten; denn gar wohl kann es sein, dass das Auftreten von Ozon unter den oben erwähnten Umständen auf einer Ursache beruht, von der wir bis jetzt noch gar keine Ahnung haben.

Schliesslich verdient noch bemerkt zu werden, dass bei der Einwirkung des Baryumsuperoxyd auf die grüne Permanganatlösung anfänglich nicht schwefelsaures Manganoxydul, sondern Oxydsulfat entsteht, welches durch weiteres BaO_2 zu Oxydulsalz reducirt wird. Löst man nicht mehr Kalipermanganat in Vitriolöl auf, als nöthig ist, diese Flüssigkeit mässig stark zu grünen, und führt man in dieselbe BaO_2 ein, so wird sie bald geröthet, welche Färbung von schwefelsaurem Manganoxyd herrührt und bei erneuertem Zufügen von BaO_2 verschwindet in Folge der eingetretenen Reduction des Oxydes zu Oxydul.

Bemerkung zu 3, p. 73. Das chemisch reine Anilin, wie ich ein solches der Güte des Herrn Dr. Bulacher verdanke, verhält sich gegen O völlig gleichgiltig und bräunt sich daher auch bei längerem Stehen an der Luft nicht im Mindesten.

III.
Ueber die Veränderlichkeit der allotropen Zustände des Sauerstoffs.

Worauf auch immer die allotropen Zustände eines einfachen Stoffes beruhen mögen, gewiss ist, dass die Ueberführung derselben in einander einen in theoretischer Hinsicht äusserst wichtigen Gegenstand chemischer Forschung bildet, und bei der hohen Bedeutung des Sauerstoffs für die gesammte Chemie sind sicherlich die allotropen Veränderungen, welche dieser elementare Körper unter gewissen Umständen erleidet, noch von einem ganz besondern Interesse, wesshalb ich mir auch erlauben will, diesen Gegenstand in dem nachstehenden Aufsatz etwas einlässlich zu behandeln.

Dass das freie Ozon und Antozon schon bei mässiger Erhitzung in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt werden, darf ich als bekannt voraussetzen, und eng hiemit verknüpft scheint mir die Thatsache zu sein, dass auch die Ozonide und Antozonide unter dem Einflusse der Wärme ihren thätigen Sauerstoff verlieren, welcher Sauerstoff aber nicht als ⊖ oder ⊕, sondern als O von diesen Verbindungen sich

abtrennt. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, dass der nächste Grund einer solchen Zersetzung in der durch die Wärme bewerkstelligten Ueberführnng des gebundenen $\ominus$ oder $\oplus$ in O liege und Letzteres sich ausscheide, weil es, gleichsam etwas Anderes geworden, in seinem frühern Verbindungszustande nicht mehr verbleiben kann. Da nach meiner Annahme das Silbersuperoxyd = $Ag\Theta_2$ ist und aus irgend einem Grund es kein AgO_2 gibt, so muss jene Verbindung zerlegt werden, sobald deren Θ durch die Wärme oder irgendwie sonst in O verwandelt ist, und kann auch Ag nie durch O als solches zu $Ag\Theta_2$ oxydirt werden, wohl aber, wie die Erfahrung lehrt, sehr leicht durch Θ.

Gleich der Wärme besitzt auch die Kohle das Vermögen, schon in der Kälte das freie Ozon und Antozon in neutralen Sauerstoff überzuführen, ohne selbst oxydirt zu werden, und unter geeigneten Umständen vermag die gleiche Kohle auch Ozonide und Antozonide zu zersetzen, ohne dabei eine Oxydation zu erleiden.

Von der wässrigen Uebermangansäure ist bekannt, dass sie bei der Berührung mit Kohle entfärbt, d. h. zerlegt wird, und meine Versuche zeigen, dass beim Schütteln der SO_3-haltigen Säurelösung mit Kohlenpulver ziemlich rasch schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird. Reinstes Bleisuperoxyd mit stark verdünnter NO_4-freier Salpetersäure und reinster gepulverter Kohle behandelt, wird allmählich zum basischen Oxyde reducirt, welches mit der vorhandenen Säure zu Nitrat sich verbindet. Auch führt die Kohle die gelösten Eisenoxyd- in Oxydulsalze, die Hypochlorite in Chlormetalle über u. s. w., ohne sich dabei zu oxydiren. Wie man sieht, gehören diese durch die Kohle reducirbaren Sauerstoffverbindungen der Gruppe der Ozonide an. Vom Wasserstoffsuperoxyde, dem Vorbilde der Antozonide, wissen wir, dass es ebenfalls unter dem Berührungseinflusse der Kohle in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas zerfällt, ohne dass dieselbe dabei im Mindesten oxydirt würde.

Zu den merkwürdigsten Zustandsveränderungen des Sauerstoffs gehört sicherlich diejenige, welche ich chemische Depolarisation genannt habe und die darin besteht, dass unter geeigneten Umständen $\ominus$ und $\oplus$ schon bei ge-

wöhnlicher Temperatur zu O sich ausgleichen, auf welchem Vorgange eben die in einem der voranstehenden Abschnitte dieser Mittheilung beschriebenen Desoxydationen der Superoxyde des Mangans und Bleies, der Uebermangan- und Chromsäure durch das aus BaO_2 entbundene freie Θ beruhen, wie auch die reducirenden Wirkungen, welche die Ozonide und Antozonide gegenseitig auf einander hervorbringen.

Dass umgekehrt aus O gleichzeitig Θ und Θ hervorgehen können, zeigen die langsamen Oxydationen, welche viele Materien unorganischer und organischer Natur bei Anwesenheit von Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff erleiden und von denen uns die unter diesen Umständen erfolgende langsame Verbrennung des Phosphors das Vorbild liefert. Ich habe diese gedoppelte Zustandsveränderung des neutralen Sauerstoffs mit dem Worte „chemische Polarisation" bezeichnet.

Ein ganz eigenthümliches Interesse bietet auch diejenige Zustandsveränderung des Sauerstoffs dar, die in der Umkehr des Antozons in Ozon besteht und von sehr verschiedenen Materien bewerkstelligt wird, in welcher Hinsicht das Verhalten des basisch-essigsauren Bleioxyds zum Wasserstoffsuperoxyd ein äusserst lehrreiches Beispiel liefert.

Lässt man einen oder zwei Tropfen Bleiessig in einige Gramme nicht allzuverdünnten HO_2 fallen, so entsteht sofort ein brauner Niederschlag, der Bleisuperoxyd ist und findet im ersten Augenblicke des Zusammentreffens beider Flüssigkeiten noch keine Gasentbindung statt. Kaum ist aber PbO_2 gebildet, so beginnt dasselbe in bekannter Weise auf das noch vorhandene Wasserstoffsuperoxyd zurück zu wirken: es entwickelt sich lebhaft gewöhnliches Sauerstoffgas und wird das gebildete Bleisuperoxyd wieder zu basischem Oxyde reducirt, woher es kommt, dass der braune Niederschlag erst gelb und später völlig weiss wird, vorausgesetzt, es sei noch die zu dieser Reduction nöthige Menge von HO_2 vorhanden. Hiermit hängt auch ohne Zweifel die weitere Thatsache zusammen, dass die HO_2-haltige Guajaktinctur wie auch das nicht allzu verdünnte

farblose Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd und Jodkaliumkleister durch einige Tropfen Bleiessig bald gebläut wird.

Diese Thatsachen, glaube ich, berechtigen zu dem Schlusse, dass das basisch-essigsaure Bleioxyd das ⊕ des Wasserstoffsuperoxyds in ⊖ umkehre, und zeigen überdiess, dass in dem vorliegenden Falle nach einander mehrere Zustandsveränderungen des Sauerstoffs stattfinden: erst wird das ⊕ eines Theiles von HO_2 in ⊖ übergeführt und auf einen Theil der Basis des Salzes geworfen, um PbO + ⊖ zu bilden, und dann gleicht sich dieses gebundene ⊖ mit dem ⊕ eines andern Theils von HO_2 zu O aus. Es beruhen somit die beim Zusammentreffen des Bleiessigs mit dem antozonidischen Wasserstoffsuperoxyd Platz greifenden Vorgänge auf einer zweimaligen Zustandsveränderung, welche das in HO_2 enthaltene ⊕ unter diesen Umständen erleidet.

Vom Platin wissen wir längst, dass es in eigenthümlichen Beziehungen zum Sauerstoffe stehe und auf die chemische Wirksamkeit dieses Körpers einen grossen Einfluss ausübe. Meine eigenen Versuche haben gezeigt, dass das besagte Metall dem mit ihm in Berührung stehenden Wasserstoffsuperoxyd die Wirksamkeit eines Ozonides ertheilt. HO_2 verhält sich bekanntlich gegen die Guajaktinctur völlich gleichgültig, d. h. lässt sie ungefärbt, während die gleiche Harzlösung von den Ozoniden, z. B. der Uebermangansäure, dem Bleisuperoxyd u. s. w. augenblicklich tief gebläut wird.

Aus der Thatsache, dass kleine Mengen Platinmohres in die HO_2-haltige Guajaktinctur eingeführt, sofort eine Bläuung dieser Flüssigkeit verursachen, erhellt augenscheinlich, dass unter dem Berührungseinflusse des Metalles das antozonidische Wasserstoffsuperoxyd gerade so wirkt wie die ozonidische Uebermangansäure, das Bleisuperoxyd u. s. w., welches Verhalten mir die stattgefundene Umkehr des in HO_2 enhaltenen ⊕ in ⊖ zu beweisen scheint. Ich bin geneigt, eine gleiche Folgerung aus der Thatsache zu ziehen, dass die gelösten Nitrite, welche meinen Beobachtungen gemäss nur durch ⊖ zu Nitraten sich oxydiren lassen und daher auch gegen das Wasserstoffsuperoxyd gleichgültig

sich verhalten, von Letzterem bei Anwesenheit zertheilten Platins in salpetersaure Salze verwandelt werden können.

Ich habe vor einiger Zeit schon die Fähigkeit dieses Metalls, HO_2 in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zu zerlegen, auf den allotropisirenden Einfluss zurück zu führen gesucht, welchen dasselbe auf das ⊖ des besagten Superoxydes ausübt und halte dafür, dass die durch das Platin bewerkstelligte Zersetzung dieser Verbindung die gleiche nächste Ursache habe, durch welche die Zerlegung von HO_2 mittels des Bleiessigs bewirkt wird. Das genannte Metall wie das Bleisalz führen das ⊕ eines Theiles von HO_2 in ⊖ über, welches sofort auf das ⊕ des benachbarten und noch unzersetzten Wasserstoffsuperoxydes neutralisirend zurück wirkt, in Folge dessen Letzteres zerlegt und unthätiger Sauerstoff entbunden wird. Der Unterschied zwischen dem Platin und dem Bleiessig besteht in dem vorliegenden Falle nur darin, dass das Metall vorher keine eigentliche chemische Verbindung mit dem aus ⊕ entstandenen ⊖ eingeht, sondern Letzteres sofort mit dem ⊕ des benachbarten HO_2 zu O sich ausgleicht, während die Hälfte der Basis des Bleisalzes erst in ein ozonidisches Superoxyd (PbO + ⊖) sich verwandelt, welches dann durch das noch vorhandene Antozonid (HO + ⊕) zu PbO reducirt wird.

Die Erfahrung lehrt, dass nicht nur das an Wasser, sondern selbst an die stärksten Mineralsäuren gebundene Eisenoxydul durch das Wasserstoffsuperoxyd scheinbar eben so rasch als durch freies ⊖ oder die Ozonide in Eisenoxyd übergeführt wird. Dass der dritte Theil des Sauerstoffgehaltes dieses Oxyds im ⊖-Zustande sich befinde oder Letzteres Fe_2O_2 + ⊖ sei, beweisen schon die vielfachen oxydirenden Wirkungen der gelösten Eisenoxydsalze: die Bläuung der Guajaktinctur, Zerstörung der Indigolösung, Oxydation selbst des Silbers, Ausscheidung des Jodes aus Jodkalium, namentlich aber die Thatsache, dass aus dem braunen Gemisch einer Eisenoxydsalz- und Kaliumeisencyanidlösung das Wasserstoffsuperoxyd Berlinerblau niederschlägt unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, woraus erhellt, dass unter diesen Umständen das Eisenoxydsalz zu Oxydulsalz

reducirt wird, welche Desoxydation auf der Ausgleichung des im Eisenoxyd enthaltenen Θ mit dem Θ des Wasserstoffsuperoxydes zu O beruhet.

Als weitere Beweise für die Richtigkeit der Annahme, dass das Eisenoxydul das Θ von HO_2 in Θ umkehre, betrachte ich auch folgende Thatsachen. Die HO_2-haltige Gujaktinctur wird beim Zufügen kleinster Mengen eines gelösten Eisenoxydulsalzes augenblicklich auf das Tiefste gebläut, die HO_2-haltige Indigotinctur unter Mitwirkung der gleichen Salzlösung rach entfärbt. Ferner ist nach meinen Beobachtungen stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd ohne Wirkung auf den Jodkaliumkleister: setzt man aber diesem Gemeng einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zu, so tritt sofort die tiefste Bläuung ein, gerade so, als ob man auf den jodkaliumhaltigen Kleister freies Ozon oder ein Ozonid: Uebermangansäure, Hypochlorit u. s. w. hätte einwirken lassen.

Gegen das an Säuren gebundene Manganoxydul verhält sich das Wasserstoffsuperoxyd vollkommen wirkungslos, während das Manganoxydulhydrat selbst von dem verdünntesten HO_2 unverweilt in Mangansuperoxyd übergeführt wird,*) welches bekanntlich ein Ozonid $= MnO + Θ$ ist. Es wird somit auch unter diesen Umständen das Θ von HO_2 in Θ verwandelt, woher es kommt, dass unmittelbar nach der Bildung dieses Ozonids dasselbe schon für sich allein auf das noch vorhandene $HO + Θ$ zersetzend einwirkt und bei Anwesenheit von SO_3 u. s. w. sofort zu Oxydul reducirt wird. Ich will hier noch die Thatsache in Erinnerung bringen, dass das freie Ozon nicht blos das an Wasser, sondern auch an die stärksten Mineralsäuren gebundene Manganoxydul in Superoxyd verwandelt, und auch

*) Dieses Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes macht dasselbe zu einem höchst empfindlichen Reagens auf Manganoxydulsalze. Enthält z. B. Wasser nur $1/_{300000}$ krystallisirten Manganoxydulsulfates, so wird diese Flüssigkeit, wenn erst mit einigem HO_2 versetzt und dann mit einem Tropfen Kalilösung vermischt, noch eine deutlich wahrnehmende bräunliche Färbung annehmen, welche unter sonst gleichen Umständen bei Abwesenheit von HO_2 nicht mehr zum Vorschein kommt.

nicht unerwähnt lassen, dass die gelösten Blutkörperchen die HO_2 haltige Guajaktinctur und den mit dem verdünnten Wasserstoffsuperoxyd vermischten Jodkaliumkleister, wenn auch mit geringer Energie, doch ähnlich den Eisenoxydulsalzlösungen bläuen, woraus ich schliesse, dass auch die Blutkörperchen $\oplus$ in $\ominus$ umzukehren vermögen.

Es kommt jedoch dem Platin, dem Eisenoxydul und seinen Salzen wie auch dem Manganoxydulhydrat das Vermögen zu, nicht blos $\oplus$ sondern auch O in $\ominus$ überzuführen.

Was das Platin betrifft, so ist wohl bekannt, dass unter dem Berührungseinflusse dieses Metalles der gewöhnliche Sauerstoff eine Reihe von Oxydationswirkungen hervorbringt, welche denen des Ozones oder der Ozonide gleich sind, wie z. B. die Bläuung der Guajaktinctur oder des SO_3-haltigen Jodkaliumkleisters u. s. w. Vom Eisenoxydul, sei es an Wasser oder Säuren gebunden, wissen wir, dass es in Berührung mit O allmählich in $F_2O_2 + \ominus$ übergeht, wie auch das Manganoxydulhydrat ein gleiches Verhalten zeigt, das bekanntlich durch O nach und nach zu Oxyd $= Mn_2O_2 + \ominus$ oxydirt wird. Unter allen Substanzen jedoch, welche O in $\ominus$ überzuführen vermögen, ist sicherlich das Stickoxyd die wirksamste, wie daraus hervorgeht, dass dieses Gas mit O augenblicklich Untersalpetersäure erzeugt, welche wohl als $NO_2 + 2\ominus$ betrachtet werden darf, aus Gründen, die von mir schon anderwärts geltend gemacht worden sind.

Manche Materien, welche in der Kälte keinen allotropisirenden Einfluss auf O ausüben, thun diess bei höhrer Temperatur und verwandeln dasselbe in $\oplus$ oder $\ominus$, wodurch sie selbst entweder Antozonide oder Ozonide werden. Zu den Materien der ersten Art gehören die Oxyde der meisten alkalischen Metalle: des Kaliums, Natriums, Baryums u. s. w., welche gehörig in O erhitzt, zu antozonidischen Superoxyden oxydirt werden. Unter ähnlichen Umständen geht das Bleioxyd in Mennige über, eine aus PbO und $PbO + \ominus$ bestehende Verbindung, aus welcher bekanntlich das Oxyd mittelst Salpetersäure leicht entfernt werden kann. Zu den theoretisch wichtigsten, den Sauerstoff betreffenden

Fragen gehört sicherlich die, ob eine der Aufnahme dieses Elements fähige Materie mit ihm in jedem seiner drei Zustände chemisch sich verbinden könne oder nur mit einer bestimmten Modification desselben. Ich halte es schon an und für sich für wahrscheinlich, dass zur Oxydation der gleichen Materie auch immer eine und eben dieselbe Sauerstoffart erforderlich sei und von mehreren Substanzen glaube ich bereits nachgewiesen zu haben, dass sie nur von Θ oxydirt werden. Zu diesen gehört unter den unorganischen Körpern das Silber, welches nach meinen Beobachtungen schon in der Kälte rasch zu Superoxyd sich verbindet und ebenso das an Mineralsäure gebundene Manganoxydul, welches erwähntermassen durch Θ leicht in Superoxyd verwandelt wird. Auch müssen die Nitrite zu den nur durch Θ oxydirbaren Materien gerechnet werden, wie diess meine neuern Versuche gezeigt haben. Die Pyrogallussäure wird von freiem und gebundenem Θ rasch oxydirt, während gegen dieselbe die Antozonide z. B. HO_2 unthätig sich verhalten und ebenso ⊕ und O, falls die Säure fest ist, welche nach meinem Versuche auch in diesem Zustand von Θ kräftigst angegriffen wird. Ein gleiches Verhalten zeigt das Indigoweiss, welches durch freies Θ und die Ozonide augenblicklich, nicht aber durch HO_2 oder O im wasserfreien Zustande zu Indigoblau oxydirt wird. Den Grund, wesshalb das an ein Alkali gebundene und in Wasser gelöste Indigoweiss oder die gleich beumständete Pyrogallussäure scheinbar durch O so rasch sich oxydirt, beruht, wie ich diess anderwärts zu zeigen gesucht habe, auf der unter diesen Umständen erfolgenden chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffes, wie daraus erhellt, dass bei diesen Oxydationen Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird.

Allerdings hat es den Anschein, als ob viele Substanzen durch O, ⊕ und Θ als solche oxydirt würden, wie z. B. die vorhin erwähnten Hydrate des Eisen- und Manganoxydules; ich habe jedoch schon bei Besprechung dieser Oxydationsfälle zu zeigen versucht, dass O und ⊕, ehe sie diese Wirkung hervorbringen, erst in Θ übergeführt werden und Letzteres es sei, welches die Oxydation der besagten Oxydule bewerkstellige. Es giebt jedoch noch andere

ähnliche Fälle, welche zu beweisen scheinen, dass alle drei Sauerstoffmodificationen als solche auf eine und eben dieselbe Materie oxydirend einzuwirken vermöchten und einen solchen Fall bietet uns die concentrirtere wässrige Lösung der Jodwasserstoffsäure dar, welche augenblicklich durch freies Θ, oder ein Ozonid, noch ziemlich rasch durch Θ oder HO + Θ und auch durch freies O, obwohl viel langsamer durch Jodausscheidung zersetzt wird. Wenn obigen Angaben gemäss, es Materien giebt, mit dem Vermögen begabt, O und Θ in Θ zu verwandeln und durch diese Zustandsveränderung eine Reihe von Oxydationen einzuleiten, welche ohne die Gegenwart jener Materien nicht stattfänden, so ist es recht wohl denkbar, dass auch HJ einen gleichen allotropisirenden Einfluss auf Θ und O auszuüben vermöge, so dass also möglicher Weise auch in dem vorliegenden Falle die stattfindende Oxydation nur durch das aus O oder Θ hervorgegangene Θ bewerkstelligt würde. Und dass dem wirklich so sei, scheint mir aus folgenden Thatsachen zu erhellen. Freies Θ oder ein Ozonid z. B. die gelöste Uebermangansäure, selbst mit äusserst stark verdünnter kleisterhaltigen Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, verursacht augenblicklich die tiefste Bläuung des Gemisches, während das Wasserstoffsuperoxyd, auch wenn schon ziemlich concentrirt, die kleisterhaltige wässrige Jodwasserstoffsäure keineswegs mehr augenblicklich bläut. Bei gehörig starker Verdünnung von HO_2 und HJ wirken die beiden Verbindungen gar nicht mehr zersetzend auf einander ein, wesshalb mit einem solchen Gemisch versetzter Kleister ungefärbt bleibt, während die schwächste Uebermangansäurelösung u. s. w. die noch so stark verdünnte kleisterhaltige Jodwasserstoffsäure unverweilt bläut. Ein Gemisch von HO_2 und HJ, so stark mit Wasser verdünnt, dass es den damit vermengten Kleister nicht mehr bläut, thut diess augenblicklich beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung. Dass selbst das concentrirtere Wasserstoffsuperoxyd einige Zeit braucht, um Jod aus HJ frei zu machen, muss wohl irgend einen Grund haben und beweist jedenfalls, dass das Θ des HO_2 eine gewisse Veränderung leiden muss, bevor dasselbe Jod auszuscheiden, d. h. zu

oxydiren vermag; denn wäre dieses ⊕ schon als solches befähigt, auf HJ oxydirend einzuwirken, so sieht man nicht ein, warum diese Wirkung nicht ebenso augenblicklich als durch freies Ozon oder durch ein Ozonid z. B. die Uebermangansäure hervorgebracht werden sollte. Ich halte dafür, dass die stattfindende Veränderung von ⊕ auf seiner Ueberführung in Θ beruhe.

Die Materien, welche fähig sind, ⊕ oder O in Θ überzuführen, besitzen diese Eigenschaft in sehr ungleichem Grade: Die Einen wirken rascher, Andere langsamer, und zu den Letztern ist die Jodwasserstoffsäure zu rechnen, welche durch gehörig starke Verdünnung mit Wasser ihr allotropisirendes Vermögen sogar gänzlich einbüsst, wie daraus erhellt, dass eine solche Säure durch HO_2 nicht mehr zersetzt wird. Da die gelösten Eisenoxydulsalze dagegen das ⊕ des Wasserstoffsuperoxydes sehr schnell in Θ überzuführen vermögen, so verursachen dieselben auch in dem verdünntesten Gemisch von HO_2 und HJ sofort die tiefste Bläuung des beigemengten Kleisters.

Wenn nun die concentrirtere Jodwasserstoffsäure durch den gewöhnlichen Sauerstoff unter Jodausscheidung zersetzt zu werden scheint, so schreibe ich diese Oxydationswirkung wieder nicht dem O als solchem zu, sondern nehme an, dass dasselbe unter dem allotropisirenden Einflusse von HJ erst in Θ übergeführt und durch Letzteres die Zersetzung der Säure bewerkstelliget werde. Bekanntlich findet diese Zerlegung nur langsam statt, aus welcher Thatsache deutlich hervorgeht, dass O nicht als solches auf HJ oxydirend einwirke; denn sonst würde trotz seiner Luftförmigkeit von ihm das Oxydationswerk eben so rasch als durch das gasförmige Ozon vollbracht werden. Es dürfte hier noch die Bemerkung am Orte sein, dass auf die Jodwasserstoffsäure, welche so stark verdünnt ist, um nicht mehr von HO_2 zersetzt zu werden, auch O nicht mehr oxydirend wirkt.

Was das Jodkalium betrifft, so ist wohl bekannt, dass es schon im festen Zustande von freiem Θ augenblicklich unter Jodausscheidung zerlegt wird; etwas weniger rasch wirkt nach *meinen Beobachtungen* das Antozon und gar

nicht mehr der gewöhnliche Sauerstoff, von welchem verschiedenartigen Verhalten man sich mit Hülfe des jodkaliumhaltigen Papieres leicht überzeugen kann. Führt man einen feuchten Streifen solchen Papiers in eine Flasche ein, welche auch nur sehr kleine Mengen Ozon enthält, so wird derselbe nichtsdestoweniger sich bläuen. In dem Θ-haltigen (mittelst reinen Vitriolöls aus BaO_2 entbundenen) Sauerstoff findet zwar auch noch eine ziemlich rasche aber doch nicht mehr augenblickliche Bläuung des Papiers statt und in gewöhnlichem Sauerstoff, wie lange man es auch in diesem Gase verweilen lässt, erleidet das Papier nicht die geringste Veränderung.

Die löslichen Ozonide, wie z. B. die Uebermangansäure, die Hypochlorite u. s. w. zersetzen, wenn auch in sehr viel Wasser gelöst, ebenfalls augenblicklich das Jodsalz und färben daher dessen verdünnteste kleisterhaltige Lösung sofort tiefblau. Gelöstes Jodkalium wird zwar von dem etwas concentrirten HO_2 zersetzt, aber auch nicht augenblicklich, und auf eine sehr stark verdünnte Lösung dieses Salzes wirkt verdünntes HO_2 gar nicht mehr ein, wesshalb ein solches Gemisch für sich allein die Stärke ungebläut lässt. Fügt man aber demselben einige Tropfen verdünnter Eisenoxydulsalzlösung zu, so tritt augenblicklich die tiefste Bläuung ein.

Alle diese Thatsachen scheinen mir zu Gunsten der Annahme zu sprechen, dass nur Θ als solches und keine andere Sauerstoffmodification oxydirend auf die Jodwasserstoffsäure, das Jodkalium und andere Jodverbindungen einzuwirken vermöge, und da so viele Materien durch den freien wie gebundenen ozonisirten Sauerstoff unter Umständen oxydirt werden, unter welchen der gewöhnliche völlig unthätig gegen die gleichen Substanzen sich verhält, so erachte ich es für wahrscheinlich, dass die Oxydation der meisten Körper durch den negativ-activen Sauerstoff bewerkstelligt werde.

Die besprochene Ueberführbarkeit der verschiedenen Zustände des Sauerstoffs in einander, scheint mir eine Thatsache von nicht geringer wissenschaftlichen Bedeutung und desshalb auch aller Aufmerksamkeit des theoretischen

Chemikers werth zu sein; denn es ist offenbar, dass diejenigen chemischen Erscheinungen, welche auf Zustandsveränderungen des Sauerstoffs beruhen (und deren Zahl ist nach meinem Dafürhalten nicht klein), für uns auch so lange unverständlich bleiben müssen, als wir die verschiedenen Zustände dieses Elements und deren Wandelbarkeit unberücksichtigt lassen und fortfahren, wie bisher anzunehmen, der Sauerstoff sei eine an und für sich völlig unveränderliche Materie. Die neuesten so höchst interessanten Arbeiten Graham's über die verschiedenen Zustände, in welchen eine Anzahl von Substanzen, bezüglich ihrer Cohärenz, ihres Verhaltens zum Wasser, ihrer Diffusionsfähigkeit u. s. w. zu bestehen vermögen, zeigen augenfälligst, wie leicht diese Zustände in einander sich überführen lassen. Auch erhellt aus ihnen, dass häufig in Folge secundärer Umstände die gleichen Substanzen bei ihrer chemischen Abtrennung von andern Materien in einem Zustand erhalten werden, verschieden von demjenigen, in welchem sie in der Verbindung enthalten waren, und dass umgekehrt auch Substanzen, indem sie unter geeigneten Umständen mit gewissen Materien chemisch vergesellschaftet werden, in einem andern Zustand in die Verbindung eintreten, als derjenige war, in welchem sie sich vorher befunden. So kann ein Krystalloid ein Colloid, eine in Wasser lösliche Substanz eine unlösliche werden u. s. w. und es lassen, wie ich glaube, die von dem britischen Forscher erhaltenen Ergebnisse keinen Zweifel darüber walten, dass in nicht wenigen Fällen chemische Verbindungen und Trennungen durch blosse Zustandsveränderungen der dabei betheiligten Materien verursacht werden.

Wenn nun auch diese verschiedenen Zustände und deren Veränderlichkeit auf zusammengesetzte Materien sich beziehen, so sind dieselben desshalb um nichts Weniger auffallend als diejenigen, welche wir an einfachen Körpern und namentlich am Sauerstoff kennen gelernt haben und es ist sogar möglich, wo nicht wahrscheinlich, dass die an beiden Klassen von Materien wahrgenommenen Zustandsveränderungen in einem gewissen Zusammenhange mit ein-

ander stehen, welche Verknüpfung einzusehen freilich die Zeit noch nicht gekommen ist.

Wie dem aber auch sei, so viel scheint mir heute schon gewiss zu sein, dass die Fähigkeit einfacher und zusammengesetzter Körper bei gleichbleibender stofflicher Beschaffenheit so ganz verschiedenartige, ja sogar einander genau entgegengesetzte Zustände auzunehmen, für die gesammte Chemie eine weit und tief greifende Bedeutung habe; denn es kann nicht fehlen, dass die Entdeckung der nächsten Ursache dieser für uns noch so unerklärlichen Zustandsveränderungen nicht nur die Grenzen der theoretischen Chemie namhaft erweitern, sondern auch über eine Reihe dermalen noch dunkler geologischer, physiologischer und physikalischer Erscheinungen ein helles Licht verbreiten werde.

Zum Schlusse dieser Mittheilung möge es mir gestattet sein, an einigen Beispielen zu zeigen, von welcher theoretischen Bedeutung die Kenntniss der Verschiedenheit der allotropen Zustände eines Elements und der Veränderlichkeit derselben sei.

Warum durch die Wärme z. B. die Oxyde der edlen Metalle zerlegt werden, nicht aber auch das Wasser, Kali und viele andere Sauerstoffverbindungen, darüber vermag eine Theorie, welche auf eine Verschiedenheit und Wandelbarkeit der allotropen Zustände des Sauerstoffs keine Rücksicht nimmt, nichts Weiters zu sagen, als dass dem eben so sei; denn sagen, dass der Grund der Verschiedenheit dieses Verhaltens in der verschiedenen Grösse der Verwandtschaft verschiedener Körper zum Sauerstoff liege, ist offenbar nur eine Umschreibung, aber keine Erklärung der Thatsache. Von dem Erfahrungssatz ausgehend, dass sowohl der freie als chemisch gebundene Sauerstoff in verschiedenen, ineinander überführbaren Zuständen bestehen kann, vermögen wir wenigstens den nächsten Grund der Zerlegbarkeit der einen Oxyde und der Unzersetzbarkeit der andern durch die Wärme anzugeben. Dieses Agens, wie es freies ⊕ oder ⊖ in O überführt, vermag auch in den meisten Fällen die gleichen thätigen Sauerstoffmodificationen im gebundenen Zustande in O zu verwandeln, und da

nun aus irgend einem Grunde dieses O als solches mit gewissen Materien, z. B. mit Silber, Gold u. s. w. nicht verbunden sein kann, so müssen die Oxyde derselben, welche Ozonide sind, bei gehöriger Erhitzung in Metalle und gewöhnlichen Sauerstoff zerfallen. Die Thatsache, dass bei bestimmten Temperaturen z. B. BaO + ⊖, PbO + ⊖ u. s. w. unter Entbindung von O zu basischen Oxyden reducirt werden, findet selbstverständlich ihre Erklärung ebenfalls in der unter diesen Umständen bewerkstelligten Ueberführung von ⊖ oder ⊖ in O. Das Wasser, Kali u. s. w. werden durch die Wärme desshalb nicht zerlegt, weil sie den Sauerstoff im O-Zustand enthalten, und dieser auch bei hoher Temperatur unverändert fortbesteht. Ebenso wenig wissen wir irgend einen Grund für die durch das Platin, den Bleiessig u. s. w. bewirkte Umsetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff anzugeben, wenn wir dieses Element als völlig unveränderlich betrachten; während obigen Auseinandersetzungen zufolge die nächste Ursache dieser Zersetzungserscheinung in den verschiedenen Zuständen des Sauerstoffs und ihrer Ueberführung in einander zu suchen ist.

Ein Beispiel entgegengesetzter Art liefert uns die Oxydation des Silbers zu Superoxyd. Bekannt ist, dass dieses Metall vollkommen gleichgültig gegen den gewöhnlichen Sauerstoff sich verhält, während dasselbe meinen Versuchen gemäss durch das Ozon schon in der Kälte äusserst rasch oxydirt wird. In dem atmosphärischen Sauerstoffe, der sich im O-Zustande befindet, bleibt desshalb das Silber so lange unangegriffen, als derselbe keine allotrope Zustandsveränderung erleidet; bringen wir aber mit diesem Sauerstoff gleichzeitig Phosphor und Wasser in Berührung, so wird sich unter diesen Umständen das Metall bald zu Superoxyd oxydiren, ohne dass jenes mit dem gleichzeitig sich oxydirenden Phosphor in unmittelbarer Berührung zu stehen brauchte. Und ich denke, wir wissen nun auch, wesshalb diess geschieht. Unter dem doppelten Einflusse des Phosphors und des Wassers wird der mit diesen Substanzen in Berührung stehende neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt. Das in Folge hievon zum Vorschein kommende

⊕ tritt mit dem Wasser zu dem antozonidischen Wasserstoffsuperoxyd zusammen, während ein Theil des gleichzeitig auftretenden ⊖ zur Oxydation des vorhandenen Phosphors gebraucht wird, und ein anderer Theil in die umgebende Luft sich zerstreut, wodurch dieselbe ozonisirt wird, und die Fähigkeit erlangt, eine zahlreiche Reihe von Körpern und namentlich auch das Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren.

Eine der merkwürdigsten Wirkungen des Volta'schen Stromes ist sicherlich die von ihm bewerkstelligte Zersetzung einer grossen Zahl von Sauerstoffverbindungen, von welchem wir das Wasser als Vorbild betrachten können; aber trotz aller der über diese Zerlegung versuchten Erklärungen, wissen wir, fürchte ich, über die nächste Ursache der Elektrolyse doch so gut als nichts, wesshalb ich auch nicht anstehe, diese so fundamentale Thatsache als eine noch durchaus unverständliche zu bezeichnen. Und sie wird nach meinem Dafürhalten auch noch so lange unverstanden bleiben, als die Physiker und Chemiker von der Verschiedenheit und Veränderlichkeit der allotropen Zustände des Sauerstoffs, welcher nach meiner Vermuthung bei der Elektrolyse des Wassers und andrer elektrolytischer Sauerstoffverbindungen eine massgebende Rolle spielen, keine Kenntniss nehmen. Obwohl ich diese Ansicht schon vor Jahren ausgesprochen habe, so dürfte es doch zeit- und sachgemäss sein, wiederholt darauf zurück zu kommen, da sie sich auf einen Gegenstand von höchster wissenschaftlicher Bedeutung bezieht. Und ich will den Typus der Oxyelektrolyten: das Wasser als Beispiel wählen, um daran meine Ansichten über die nächste Ursache der Elektrolyse sauerstoffhaltiger Verbindungen zu erläutern.

Dass der im Wasser gebundene Sauerstoff, bezüglich seines Verhaltens zu der Mehrzahl oxydirbarer Materien in einem Zustande sich befindet wesentlich verschieden von demjenigen, in welchem z. B. die Hälfte des Sauerstoffgehaltes der Superoxyde des Wasserstoffs, Baryums, Mangans, Bleis u. s. w. existirt, kann keinem Zweifel unterworfen sein. Es ist der Sauerstoff des Wassers ebenso unthätig, als das freie O, wesshalb wir wohl auch diese

Verbindung als HO betrachten dürfen. So lange nun in dem Zustande dieses gebundenen O keine Veränderung eintritt, wird auch die chemische Vergesellschaftung desselben mit dem Wasserstoffe fortdauern, d. h. keine Zersetzung des Wassers stattfinden. Da nur O mit H verbunden das sein kann, was wir Wasser nennen, so sieht man leicht ein, dass jede Einwirkung auf den Sauerstoff dieser Verbindung, durch welche derselbe in ⊕ oder ⊖ oder gleichzeitig in diese beiden Modificationen übergeführt würde auch eine Zersetzung des Wassers zur Folge haben müsste. Wie die Erfahrung lehrt, wird der freie gewöhnliche Sauerstoff durch elektrische Entladungen ozonisirt, wesshalb es keine gewagte Voraussetzung sein dürfte, wenn man annimmt, dass der Volta'sche Strom auch auf das an Wasserstoff gebundene O allotropisirend einzuwirken vermöge. Dass eine solche Zustandsveränderung des Sauerstoffs bei der Elektrolyse des Wassers stattfinde, ist aber nicht bloss eine Voraussetzung, sondern eine Thatsache. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen zeigen nämlich, dass bei der besagten Elektrolyse beide thätigen Sauerstoffarten auftreten: ⊖ gemengt mit dem an der positiven Elektrode sich entbindenden O als Ozon und ⊕ gebunden an Wasser als Wasserstoffsuperoxyd, welches an der gleichen Elektrode sich vorfindet. Allerdings sind die unter diesen Umständen auftretenden Mengen von ⊕ und ⊖ im Verhältnisse zu derjenigen des gleichzeitig entbundenen O nur sehr klein, es kann aber keinem Zweifel unterworfen sein, dass sie ihren Ursprung aus dem O des Wassers nehmen und somit wenigstens ein Theil dieses neutralen Sauerstoffs durch den Strom polarisirt werde. Da sich nun nicht einsehen lässt, warum diese Wirksamkeit des Stromes, worauf sie auch immer beruhen mag, nur auf eine so geringe Menge von O und nicht auf den ganzen Sauerstoffgehalt des elektrolysirten Wassers sich erstrecken sollte, so ist, wie ich dafür halte, Grund zu der Vermuthung vorhanden, dass unter dem Einflusse des Stromes aller Sauerstoff des Wassers polarisirt werde und nur secundäre Umstände es seien, in Folge deren hiebei so wenig ⊕ und ⊖ und hauptsächlich O zum Vorschein kommt. In der That vermögen wir die

Umstände so einzurichten, dass bei der Wasser-Elektrolyse entweder gar kein $\oplus$ und $\ominus$ oder mehr oder weniger von beiden auftritt. Wenden wir eine grossflächige positive Elektrode und schwache Ströme an, so wird weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxyd erhalten; geben wir dagegen der besagten Elektrode eine sehr kleine Oberfläche, benützen wir als solche z. B. einen Platindraht anstatt eines Bleches, so wird, alles Uebrige sonst gleich, das sich entwickelnde O nachweisbare Mengen von $\ominus$ und das die positive Elektrode umgebende Wasser auch HO_2 enthalten. Vermischt man die angesäuerte elektrolytische Flüssigkeit mit einem löslichen Ozonid z. B. mit Chromsäure oder noch besser mit Uebermangansäure, so wird noch mehr $\ominus$, aber aus leicht einsehbaren Gründen kein HO_2 erhalten.

Diese Thatsachen machen es mir mehr als nur wahrscheinlich, dass der ganze Sauerstoffgehalt des Wassers durch den Strom in $\oplus$ und $\ominus$ übergeführt werde und das bei der Elektrolyse dieser Verbindung auftretende O aus $\oplus$ und $\ominus$ entstehe, welche unmittelbar nach ihrer elektrolytischen Abtrennung vom Wasserstoff an der Ausscheidungsstelle, d. h. an der positiven Elektrode wieder zu neutralem Sauerstoff sich ausgleichen. Je nach mechanischen und chemischen Umständen wird diese Ausgleichung entweder vollständig oder mehr oder weniger unvollständig stattfinden, d. h. nur neutraler Sauerstoff und gar kein Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, oder von beiden letztern mehr oder weniger erhalten werden. Ein solcher mechanischer Umstand ist die Flächengrösse der positiven Elektrode, welche, wenn verhältnissmässig bedeutend, die Ausgleichung des an ihr auftretenden $\oplus$ und $\ominus$ zu O aus leicht einsehbaren Gründen mehr begünstigen muss, als diess eine kleinere thun kann. Enthält das zu elektrolysirende Wasser überdiess noch ein Ozonid, z. B. $Mn_2O_2 + 5\ominus$, so wird das $\ominus$ dieser Säure mit einem Theile des auftretenden $\oplus$ zu O sich ausgleichend, bewirken, dass ein äquivalenter Theil von $\oplus$, ebenfalls aus dem elektrolysirten Wasser stammend, der Neutralisation entgeht, wodurch selbstverständlich die Menge des an der positiven Elektrode frei werdenden Ozons vermehrt werden muss. Voranstehender

Auseinandersetzung gemäss geht somit meine Annahme dahin, dass die nächste Ursache der durch den Volta'schen Strom bewerkstelligten Zersetzung des Wassers auf einer allotropen Zustandsveränderung seines Sauerstoffs beruhe, welche darin bestehe, dass dieses gebundene O in ⊖ und ⊕ übergeführt werde, welche Sauerstoffmodificationen als solche nicht mehr fortfahren können mit H Wasser zu bilden, und desshalb von diesem Elemente sich abtrennen, gerade so, wie der Sauerstoff vom Quecksilber oder Bleioxyd sich scheidet, wenn das ⊖ vom Hg⊖ oder von PbO +⊖ durch die Wärme in O verwandelt ist u. s. w.

IV.

Ueber das Verhalten des Bleiessigs zum Wasserstoffsuperoxyd.

Da das Verhalten des Bleiessigs zum Wasserstoffsuperoxyd mir ganz besonders geeignet zu sein scheint, uns Aufschluss über die nächste Ursache einer Erscheinung zu geben, welche bis jetzt zu den unerklärlichsten Thatsachen der Chemie gehört und hauptsächlich es war, welche Berzelius veranlasst hat, eine neue Erklärungshypothese über eine ganze Classe chemischer Phänomene aufzustellen (die Annahme einer katalytischen Kraft), so kann ich nicht umhin, noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Diese Erscheinung ist die durch die edeln Metalle bewerkstelligte Umsetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff. In der Abhandlung: „Ueber die Veränderlichkeit der allotropen Zustände des Sauerstoffs" ist bereits angegeben worden, dass beim ersten Zusammentreffen des Bleiessigs mit Wasserstoffsuperoxyd PbO_2 entstehe und kein O sich entbinde, das Bleisuperoxyd aber unmittelbar nach seiner Bildung zersetzend auf das noch vorhandene HO_2 in der Weise zurückwirke, dass beide Superoxyde die Hälfte ihres thätigen Sauerstoffs verlieren und O entbunden werde.

Dass dieser frei werdende Sauerstoff ursprünglich ganz allein von HO_2 herkomme, kann keinem Zweifel unterwor-

fen sein, und es lässt sich desshalb mit Bezug auf das Endergebniss dieser Einwirkung sagen, dass der Bleiessig das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umsetze. Würde nun diese Umsetzung so rasch stattfinden, dass es unmöglich wäre, die ihr vorausgehenden und sie bedingenden Vorgänge wahrzunehmen, so hätte es das Aussehen, als ob der Bleiessig auf eine sogenannte katalytische Weise HO_2 zerlegte, so nämlich, wie diess vom Platin, Gold u. s. w. angenommen zu werden pflegt. Ich möchte sagen, glücklicherweise erfordert aber wenigstens ein der fraglichen Zersetzung vorausgehender Vorgang eine gewisse Zeit, welche gross genug ist, um denselben wahrnehmen zu können, nämlich die Entstehung des ozonidischen Bleisuperoxyds und dessen allmähliche Reduction zum basischen Oxyde. Beim Zusammentreffen des Bleiessigs mit HO_2 erfolgt erwähntermaassen die Bildung von PbO_2 augenblicklich, während die vollständige Desoxydation desselben, selbst bei einem noch so grossen Ueberschuss von HO_2 eine merklich lange Zeit erheischt. So lange nun der unter den erwähnten Umständen gebildete braune Niederschlag nicht vollkommen entfärbt ist, dauert auch die Entbindung von O fort, es hört aber dieselbe auf, sobald der Niederschlag weiss geworden.

Diese Thatsachen zeigen augenscheinlich, dass die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds nicht durch den Bleiessig als solchen, sondern durch das aus ihm entstandene ozonidische Bleisuperoxyd bewerkstelligt wird, und da Letzteres auf Kosten des Θ eines Theils von HO_2 sich bildet, so erhellt hieraus des Weiteren, dass dieses Θ erst in Θ umgekehrt wird, bevor es mit einem Theile der Basis des Bleiessigs das ozonidische PbO_2 zu bilden vermag. Wenn nun auch das Endergebniss der Einwirkung des Bleiessigs auf HO_2 die Umsetzung dieser Verbindung in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff ist, so sieht man doch aus voranstehender Erörterung, dass diese Zersetzung so zu sagen nur der Schluss eines aus mehreren Acten zusammengesetzten chemischen Dramas bildet: erst Umkehr von Θ in Θ, dann Bildung von $PbO + Θ$, wodurch schon ein Theil

des vorhandenen HO_2 zerlegt wird, schliesslich Ausgleichung des Θ, enthalten in PbO_2, mit dem Θ des noch übrig gebliebenen HO_2, was sowohl die Entbindung von O als auch die Reduction der beiden entgegengesetzten Superoxyde zur Folge hat. Und da zur vollständigen Desoxydation von PbO_2 und HO_2 gleiche Aequivalente dieser Superoxyde erforderlich sind, so folgt hieraus, dass von dem in unserem Versuche zersetzten HO_2 die eine Hälfte zur Bildung von PbO_2, die andere Hälfte zur Reduction dieses Superoxyds verbraucht wird.

Bei Anwendung eines leichten Kunstgriffes erfolgen die eben erwähnten, bei der Einwirkung des Bleiessigs auf HO_2 stattfindenden Vorgänge so rasch auf einander, dass sie der Zeit nach beinahe zusammen fallen. Zu diesem Behufe braucht man nur HO_2 erst schwach mit verdünnter reiner Salpetersäure anzusäuern, bevor Bleiessig zugefügt wird, unter welchen Umständen im Augenblick des Zusammentreffens beider Flüssigkeiten ebenfalls ein Niederschlag von PbO_2 entsteht, welcher jedoch unmittelbar nach seinem Auftreten wieder verschwindet, selbstverständlich unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung von Bleinitrat. Die Anwesenheit der Salpetersäure beschleunigt unter den erwähnten Umständen die Umsetzung von HO_2 in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff aus demselben Grunde, wesshalb sich PbO_2 und HO_2 unter Beisein von NO_5 ungleich rascher gegenseitig desoxydiren, als sie diess für sich allein zu thun vermögen.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

XVIII.
Untersuchungen über die Samen von *Peganum Harmala.*

Von

J. Fritzsche.

(Aus dem *Bullet. de l'Academie de St. Pétersbourg. T. V.*)

Nach der Beschreibung der Einwirkung der Salpetersäure auf das Harmalin habe ich mich längere Zeit mit der Einwirkung derselben Säure auf das Harmin beschäftigt; dabei bilden sich ebenfalls neue Alkaloide, und ausserdem noch ein säureartiger Körper; allein es ist mir noch nicht gelungen, über diese Producte vollkommen ins Klare zu kommen, und ich ziehe es daher vor, die ausführlichen Mittheilungen über diesen noch viele Arbeit erfordernden Gegenstand auf eine spätere Zeit zu verschieben. Jetzt will ich aber ein Alkaloid beschreiben, welches durch die Einwirkung von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure auf Harmin entsteht. Die Veränderung, welche das Harmin durch diese Agentien erleidet, beschränkt sich, wenn man mit verdünnten Lösungen arbeitet, und die Einwirkung nicht zu lange dauern lässt, auf eine Substitution von 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chlor, und daraus ergiebt sich der Name für das neue Alkaloid von selbst.

Bichloroharmin *).

Zur Darstellung des Alkaloids erhitzt man eine sehr verdünnte, nur 1½ bis 2 p.C. enthaltende Lösung von chlor-

*) In meinen früheren Abhandlungen über die Harmalasamen habe ich, den Ansichten von Berzelius folgend, den Substitutionsproducten des Harmalins und Harmins Namen gegeben, welche ich jetzt nicht mehr für die richtigen halte. Ich benutze daher diese Gelegenheit, jene Namen durch neue zu ersetzen und ändere um: Nitroharmalidin in Nitroharmalin; Nitroharmidin in Nitroharmin; Chlornitroharmidin in Chlornitroharmin und Bromnitroharmidin in Bromnitroharmin.

wasserstoffsaurem Harmin zum Kochen und setzt ihr nun zuerst 10 bis 15 p.C. starker Chlorwasserstoffsäure, dann aber unter fortwährendem Kochen so lange chlorsaures Kali in kleinen Portionen hinzu, bis die bräunlichrothe Farbe, welche die Flüssigkeit selbst bei Anwendung von ganz reinem Harmin annimmt, wieder verschwunden und in eine rein gelbe übergegangen ist. Diess erfolgt ziemlich bald und dann ist alles Harmin in das neue Alkaloid umgewandelt; es ist aber gut, das Kochen noch einige Zeit fortzusetzen, weil dadurch ein in geringer Menge auftretendes gefärbtes Nebenproduct theilweise zerstört und ein reineres Präparat erzielt wird, namentlich wenn man die erhaltene Flüssigkeit unmittelbar durch Alkali zu fällen beabsichtigt. Da man aber bei diesem Fällen immer ein durch jenes Nebenproduct mehr oder weniger braun gefärbtes Alkaloid erhält, welches eine weitere Reinigung erfordert, so ist es besser, die rohe Flüssigkeit auf eine andere Weise zu behandeln. Diese besteht darin, sie der Ruhe zu überlassen, wobei sich beim Erkalten das in der sauren Mutterlauge sehr schwer lösliche chlorwasserstoffsaure Bichloroharmin krystallinisch ausscheidet. Zuweilen bildet es feine haar- oder nadelförmige, verfilzte Krystalle, welche eine zusammenhängende Gallerte bilden, zuweilen aber erhält man es in gut ausgebildeten prismatischen Krystallen, welche ein schweres Pulver bilden; das chlorwasserstoffsaure Salz hat in beiden Fällen eine gelbe Farbe, das gefärbte Nebenproduct aber bleibt grösstentheils in der gelben Mutterlauge gelöst, welche beim Fällen mit Alkalien einen voluminösen, gallertartigen Niederschlag von brauner Farbe giebt. Wenn man das chlorwasserstoffsaure Salz auf einem Filter sammelt und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder auch mit concentrirter Kochsalzlösung auswäscht, um es von der anhängenden Mutterlauge zu trennen, so erhält man es schon ziemlich rein; man kann es nun unmittelbar aus Alkohol umkrystallisiren und erhält es dann als eine aus gelblichen, feinen Krystallnadeln bestehende wollige Masse. Sollte ein solches Präparat beim Fällen mit Alkalien auf die weiter unten anzugebende Weise noch kein ganz farbloses Alkaloid geben, so löst

man es nochmals in kaltem Wasser auf, wobei gewöhnlich auf dem Filter ein kleiner bräunlicher Rückstand bleibt und ausser ihm auch etwas ausgeschiedenes Alkaloid, die filtrirte Lösung aber fällt man entweder durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, sammelt den entweder sogleich oder nach einiger Zeit entstandenen Niederschlag auf einem Filter und benutzt die durch Aufgiessen von Wasser auf das Filter erhaltene Lösung zur Darstellung des Alkaloids in reinem Zustande. Man erhitzt zu diesem Behufe die Lösung zum Kochen und setzt ihr dann unter fortwährendem Sieden allmählich tropfenweise Aetzammoniak hinzu, wodurch das Bichloroharmin zuerst als eine halbdurchsichtige Gallerte gefällt wird, welche sich aber beim Kochen zu Flocken von geringerem Volumen zusammenzieht und eine undeutlich krystallinische Form annimmt. Dieser Niederschlag erscheint in der Flüssigkeit blendend weiss, beim Sammeln auf einem Filter aber sah ich ihn, während er dabei bedeutend zusammensank, oft eine geringe bräunliche Farbe annehmen, und da diess vielleicht von einer Einwirkung des Ammoniaks herrühren könnte, so rathe ich, sich lieber der Aetznatronflüssigkeit zu bedienen, welche zugleich noch den Vortheil darbietet, das Alkaloid in einem deutlicher krystallinischen Zustande zu erhalten. Das durch Ammoniak gefällte Präparat nämlich zeigt nach dem Trocknen, wobei es zu einer festen, brüchigen, formlosen Masse zusammentrocknet, selbst unter dem Mikroskope keine Spur mehr von einer krystallinischen Structur, welche daran auch im frischgefällten Zustande durch die stärksten Vergrösserungen nur undeutlich zu erkennen ist; fällt man dagegen sehr verdünnte Lösungen kochend mit einem grossen Ueberschusse von Aetznatron und kocht den Niederschlag noch länger, mehrere Stunden lang, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so kann man die ganze Masse desselben in deutlich durch das Mikroskop erkennbare Krystalle umwandeln. Diese sind entweder sehr feine Nadeln, oder haarförmige, mannigfach gewundene und aufgerollte Bildungen, welche nach dem Trocknen eine lockere, zusammenhängende, blendend weisse Masse bilden und durch das

Mikroskop auch in diesem Zustande noch ihre krystallinische Structur erkennen lassen.

In deutlichen, ohne Vergrösserung erkennbaren Nadeln kann man das Bichloroharmin durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten, in welchem es in der Siedhitze viel leichter löslich ist als bei der gewöhnlichen Temperatur, und daher beim Erkalten der kochend gesättigten Lösung sich ausscheidet. Ein solches Präparat wurde zur Analyse verwendet, welche folgende Resultate gab:

I. 0,4565 Grm. des bei $+100^0$ C. getrockneten Alkaloids gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd auf die bereits früher ausführlich beschriebene Weise 0,933 Grm. Kohlensäure entsprechend 0,25445 Grm. oder 55,74 p.C. Kohlenstoff; und 0,1545 Grm. Wasser, entsprechend 0,017166 Grm. oder 3,76 p.C. Wasserstoff.

II. 0,5125 Grm. Alkaloid von einer anderen Bereitung gaben 1,044 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,2847 Grm. oder 55,55 p.C. Kohlenstoff; und 0,1655 Grm. Wasser, entsprechend 0,01839 Grm. oder 3,59 p.C. Wasser.

III. 0,357 Grm. Alkaloid wurden mit einer hinreichenden Menge Aetzkalk innig gemengt, das Gemenge in ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr eingetragen, vor dasselbe noch eine mehrere Zoll lange Schicht Aetzkalk gebracht, und nun zuerst der Aetzkalk, dann aber das Gemenge zum Glühen erhitzt. Die geglühte Masse wurde in Salpetersäure gelöst und nach dem Filtriren durch salpetersaures Silber gefällt, wobei 0,3705 Grm. Chlorsilber erhalten wurden, entsprechend 0,0916 Grm. oder 25,66 p.C. Chlor. Bei einem Versuche, die Verbrennung des Gemenges im Platintiegel vorzunehmen, erhielt ich nur gegen 21 p.C. Chlor, weil sich ein chlorhaltiges Product verflüchtigte, ehe der Kalk die zur Zersetzung des Alkaloids nöthige Temperatur angenommen hatte.

IV. 0,2385 Grm. Alkaloid wurden behufs der directen Stickstoffbestimmung auf die bekannte Weise behandelt, und gaben dabei 28,3 p.C. Stickstoffgas bei 0^0 und 0,760 Mm. B. St., entsprechend 0,3554 Grm. oder 10,5 p.C. Stickstoff.

Diesen Resultaten zufolge ist die empirische Formel des neuen Alkaloids: $C_{26}H_{20}Cl_4N_4O_2$ *).

		In 100 Theilen: berechnet.	gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_{26}	1950,00	55,53	55,74	55,55	—	—
H_{20}	125,00	3,56	3,76	3,59	—	—
Cl_4	886,56	25,25	—	—	25,66	—
N_4	350,12	9,97	—	—	—	10,5
O_2	200,00	5,69				
	3511,68	100,00				

Mit dieser Formel stimmt auch die Analyse des chlorwasserstoffsauren Salzes überein, aus welcher sich zugleich ergiebt, dass dieses Salz, gleich den anderen chlorwasserstoffsauren Salzen der Harmalaalkaloide, 4 Atome Krystallwasser enthält.

I. 1,167 Grm. lufttrocknen Salzes wurden so lange bei +100° C. erhalten, als noch ein Gewichtsverlust stattfand, wobei 1,049 Rückstand blieben; es waren also 0,118 Grm. oder 10,11 p.C. Wasser weggegangen.

II. 0,809 Grm. desselben Salzes gaben auf dieselbe Weise behandelt 0,725 Grm. Rückstand; es waren also 0,084 Grm. oder 10,38 p.C. Wasser weggegangen. Als dieses getrocknete Salz mehrere Tage lang der Luft ausgesetzt geblieben war, hatte es 0,043 Grm. oder fast genau die Hälfte des obigen Verlustes an Gewicht zugenommen, es scheint also auch eine Verbindung des Salzes mit 2 At. Krystallwasser zu existiren.

III. 0,664 Grm. lufttrocknen, aus Alkohol krystallisirten Salzes wurden in vielem Wasser gelöst, und nachdem der kochenden Lösung ein Ueberschuss von Ammoniak zugesetzt worden war, das Ganze noch eine Weile im Kochen erhalten, um das Alkaloid möglichst weniger voluminös zu machen; das nach dem Erkalten auf einem gewogenen

*) Ich bediene mich hier ausnahmsweise noch der in meinen früheren Abhandlungen über die Harmalasamen gebrauchten Werthe für H, Cl und N.

Filter gesammelte und getrocknete Alkaloid wog 0,523 Grm. oder 78,76 p.C. vom angewendeten Salze.

IV. 0,500 Grm. desselben lufttrocknen Salzes wurden in vielem Wasser heiss gelöst, der heissen Lösung zuerst eine hinreichende Menge Salpetersäure, dann aber salpetersaures Silber hinzugesetzt und noch heiss filtrirt, um das Ausscheiden des schwerlöslichen salpetersauren Alkaloids zu vermeiden; dadurch wurden 0,201 Grm. Chlorsilber erhalten, entsprechend 0,051096 Grm. oder 10,22 p.C. Chlorwasserstoffsäure.

In 100 Theilen:

		berechnet.	gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
1 At. Bichloroharmin	3511,68	79,49	—	—	78,76	—
1 „ Chlorwasserstoff	455,78	10,32	—	—	—	10,22
4 „ Wasser	450,00	10,19	10,11	10,38		

Das Bichloroharmin kann auch durch directe Einwirkung von Chlor auf eine Harminlösung erhalten werden, allein man hat dabei keinen festen Anhaltepunkt für die Beendigung der Operation; ein Ueberschuss von Chlor ist aber schädlich, denn wenn man seine Einwirkung lange genug fortdauern lässt, so erhält man endlich eine Flüssigkeit, welche durch Alkalien gar keinen Niederschlag mehr giebt und gar kein Bichloroharmin enthält.

Zur Darstellung des Bichloroharmins kann man sich auch eines ganz ungereinigten, braunen Harmins bedienen denn die dasselbe verunreinigende färbende Substanz wird durch die chlorige Säure zerstört, und die Flüssigkeit erscheint, sobald die Umwandlung des Harmins in Bichloroharmin vollendet ist, eben so wie bei der Anwendung von reinem Harmin, rein hellgelb, so dass man auch hier die Farbenveränderung als Anhaltepunkt benutzen kann. Man kann dann der gelben Flüssigkeit neue Mengen von der braunen Harminlösung, und mehr chlorsaures Kali zusetzen und auf diese Weise grössere Mengen Bichloroharmin in kürzerer Zeit erzeugen.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Bichloroharmin besitzt folgende Eigenschaften. Es bildet, aus den Lö-

sungen seiner Salze bei der gewöhnlichen Temperatur niedergeschlagen, eine farblose Gallerte, welche ganz das Ansehen frisch gefällter Thonerde hat; eine nur ein Procent chlorwasserstoffsaures Salz enthaltende Lösung gesteht beim Zusatze einiger Tropfen Alkali fast gänzlich. Aus kochenden Lösungen fällt es als voluminöse Flocken nieder, welche auch bei einer 300maligen Linearvergrösserung nur eine sehr undeutliche krystallinische Structur zeigen, und beim Trocknen zu einer zusammenhängenden festen, brüchigen Masse von sehr viel geringerem Volumen einschrumpfen. Durch lange fortgesetztes Kochen mit einem Ueberschusse von Aetznatron verwandeln sich diese Flocken, namentlich wenn sie aus sehr verdünnten Lösungen allmählich gefällt worden sind, nach und nach in deutliche nadelförmige oder haarförmige krystallinische Bildungen, welche man aber nur durch starke Vergrösserungen als solche erkennt; dem blossen Auge erscheinen sie noch immer als Flocken, sie sind aber weniger voluminös und bilden nach dem Trocknen eine lockere, zusammenhängende Masse von blendend weisser Farbe. Diese Umwandlung beruht wahrscheinlich auf einer geringen Löslichkeit des Alkaloids in der natronhaltigen Mutterlauge, denn beim Alkühlen einer solchen kochendheiss vom ausgeschiedenen Alkaloide abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich immer etwas Alkaloid aus.

In Wasser ist das Bichloroharmin bei der gewöhnlichen Temperatur so gut als unlöslich, kocht man es aber anhaltend damit, so trübt sich die kochend heiss filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten und setzt dann feine Flocken ab, welche man durch das Mikroskop als aus höchst feinen Nadeln bestehend erkennt; die Menge des auf diese Weise aufgelöst gewesenen Alkaloids ist aber bedeutend geringer als bei Gegenwart von Aetznatron.

In Alkohol ist das Bichloroharmin in der Wärme viel leichter löslich, als bei der gewöhnlichen Temperatur, und aus einer in der Siedhitze gesättigten Lösung erhält man es beim Erkalten als Nadeln, welche getrocknet ein wolliges Aggregat bilden. Gegen Benzin, Aether und Schwefelkohlenstoff verhält es sich auf ähnliche Weise.

Aus Salmiaklösung treibt das Bichloroharmin beim Kochen damit nur höchst allmählich Spuren von Ammoniak aus, allein es löst sich dabei ebenfalls etwas Alkaloid auf, welches beim Erkalten sich in Flocken wieder ausscheidet; die von diesen Flocken abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Ammoniak nur einen unbedeutenden Niederschlag.

Salze des Bichloroharmins.

Mit den Säuren bildet das Bichloroharmin Salze, welche in einem Ueberschusse der Säure nur sehr schwer löslich sind. Die neutralen Salze, z. B. das chlorwasserstoffsaure und salpetersaure, geben mit grösseren Mengen von Wasser, selbst wenn dieses keine Spur von Ammoniak enthält, keine klaren Lösungen, und ich erhielt immer von etwas ausgeschiedenem Alkaloid getrübte Lösungen. Dieser Umstand ist von Einfluss auf die Darstellung der später zu erwähnenden Silberverbindungen, welche mir, wahrscheinlich in Folge dieses Verhaltens, bei der Analyse keine der wahrscheinlichen Zusammensetzung entsprechende Resultate gaben.

Chlorwasserstoffsaures Bichloroharmin. Man erhält dieses Salz, wenn man das frischgefällte, in Wasser vertheilte Alkaloid zuerst unter Erwärmen durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure löst, dann dieser Lösung einen Ueberschuss der Säure hinzusetzt und nun erkalten lässt, wobei es sich in Nadeln ausscheidet. In grösseren Krystallen kann man es auf gleiche Weise durch Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel erhalten. In concentrirter Chlornatriumlösung ist das chlorwasserstoffsaure Bichloroharmin unlöslich und in seinen Lösungen entsteht dadurch ein Niederschlag, der anfangs eine gallertartige Beschaffenheit ohne Anzeichen krystallinischer Structur besitzt, nach längerer Zeit aber sich in nadelförmige Krystalle umwandelt. Das auf die eine oder die andere Weise dargestellte Salz enthält, wie ich bereits angeführt habe, 4 At. Krystallwasser, welches bei $+100^0$ C. ausgetrieben werden kann; das wasserfreie Salz zieht beim Liegen an der Luft 2 Atome Wasser an. Erhitzt man das chlorwasserstoffsaure Salz viel über 100^0 C. so nimmt es je nach der Höhe der Temperatur eine mehr

oder weniger dunkle gelbe Farbe an, und seine Auflösung giebt nun beim Fällen mit Alkalien einen gelben Niederschlag; das Alkaloid hat dabei eine angehende Zersetzung erlitten, während zugleich etwas Chlorwasserstoffsäure weggegangen ist. Steigert man die Temperatur bis +180—200° C., so schmilzt das Salz zu einer braungelben, in Wasser löslichen Masse, welche kein Bichloroharmin mehr enthält, sondern ein neues gelbes Alkaloid, dem ich ein besonderes Capitel widmen werde.

Salpetersaures Bichloroharmin erhält man auf die beim chlorwasserstoffsauren Salze angegebene Weise. Durch einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure wird die Lösung dieses Salzes im ersten Augenblick als gallertartige Flocken gefällt, welche zuweilen schon nach wenigen Augenblicken, zuweilen aber erst nach längerer Zeit sich in Nadeln verwandeln. Es ist wasserfrei und in Wasser schwerer löslich als das chlorwasserstoffsaure Salz. Es erträgt eine ziemlich hohe Temperatur ohne zersetzt zu werden, beim Schmelzpunkte aber verwandelt es sich unter Entwickelung saurer Dämpfe in eine braune Masse, welche in Wasser unlöslich ist und kein Alkaloid, sondern einen in Alkalien mit orangegelber Farbe löslichen und daraus durch Säuren in braunen Flocken gefällt werdenden säureähnlichen Körper enthält.

Schwefelsaures Bichloroharmin erhält man als saures Salz auf dieselbe Weise wie die vorhergehenden Salze; bei ihm erkannte ich das Ausscheiden des Salzes durch überschüssige Säure in gallertartiger Form deutlicher als bei den vorhergehenden Salzen, indem die Umwandlung viel langsamer stattfand. Die dazu nöthige Zeit ist aber auch hier je nach den Umständen verschieden. Als ich eine 1 p.C. Alkaloid haltende Lösung mit ihrem mehr als gleichen Volumen Schwefelsäure versetzte, welche mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden war, fand anfangs keine Ausscheidung statt, bald aber zeigten sich gallertartige Flocken und als ich die Flüssigkeit in einem Probirglase stark durchschüttelte, gestand sie bald gänzlich zu einer Gallerte,

welche sich über Nacht vollständig in feine büschelförmig vereinigte Nadeln umwandelte.

Oxalsaures Bichloroharmin erhält man ebenfalls als saures Salz, wenn man einen Theil Bichloroharmin und 2 Theile krystallisirte Oxalsäure in 100 bis 120 Theilen Wasser kochend auflöst und diese Lösung langsam erkalten lässt, wobei sich der grösste Theil des Alkaloids als oxalsaures Salz in nadelförmigen Krystallen ausscheidet. Bei + 175—185° C. schmilzt dieses Salz unter Aufblähen zu einer braunen Masse, welche grösstentheils aus dem schon beim chlorwasserstoffsauren Salze erwähnten Alkaloide besteht.

Anderweitige Verbindungen des Bichloroharmins.

Bichloroharmin und Silber.

Das Bichloroharmin bildet, ebenso wie das Nitroharmalin, Nitroharmin und Chlornitroharmin mit Silberoxyd eine Verbindung, welche sich beim Vermischen neutraler Lösungen von Silberoxydammoniak und salpetersaurem Bichloroharmin als schwach grünlich gefärbte Gallerte ausscheidet, und nach dem Trocknen amorphe Stücke von braungrüner Farbe bildet. Bei der Analyse dieser Verbindung erhielt ich stets, wahrscheinlich aus oben angegebenen Gründen, einen geringeren Silbergehalt, als die wahrscheinliche Zusammensetzung erforderte, ich habe aber dieses Verhalten bis jetzt nicht weiter verfolgt. Ausser dieser Verbindung aber existirt noch eine andere, Chlorsilber enthaltende, welche man erhält, wenn man eine neutrale Lösung von chlorwasserstoffsaurem Bichloroharmin mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Es schlägt sich dann kein Chlorsilber nieder, sondern eine der Silberoxydverbindung ähnliche aber weniger grün gefärbte Gallerte, welche nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen ebenfalls amorphe Stücke bildet. Durch Behandeln dieser Substanz mit Salpetersäure erkennt man die Gegenwart von Chlorsilber darin, über ihre Zusammensetzung aber bin ich noch nicht ins Klare gekommen, und ich theile daher nur ihre Existenz mit, mir vorbehaltend zu

untersuchen, ob auch andere Alkaloide gleiche Verbindungen liefern.

Bichloroharmin und Jod.

Bichloroharminbijodür.

Das Bichloroharmin verhält sich gegen Jod ganz eben so wie das Nitroharmin und das Chlornitroharmin. Wenn man heisse alkoholische Lösungen der beiden Körper zusammenbringt, so scheidet sich beim Erkalten eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung aus, welche eine schmutzig grünblaue Farbe besitzt, unter dem Mikroskope aber in höchst dünnen Schichten mit indigoblauer oder auch violetter Farbe durchsichtig ist. Behufs der Analyse wurden 0,202 Grm. dieser Verbindung in einer Retorte mit Wasser übergossen, etwas Schwefelsäure zugesetzt und nun so lange erhitzt, als noch Joddämpfe weggingen, welche in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen wurden. Die Menge des erhaltenen Jods wurde durch unterschwefligsaures Natron titrirt, und betrug 0,0939 Grm. oder 46,45 p.C. Diess stimmt aber hinreichend genau mit der Formel eines Bijodürs.

		In 100 Theilen:	
		berechnet.	gefunden.
1 At. Bichloroharmin	3511,68	52,54	
2 Doppelatome Jod	3171,98	47,46	46,45
	6683,66	100,00	

XIX.
Ueber die krystallisirbare Säure im Harze von *Pinus Abies*.

Von

Richard L. Maly.

(Im Auszuge aus den Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 44.)

Darstellung der Säure.

Die Methode der Abscheidung des krystallisirten Harzes, welche die älteren Darsteller anwandten, giebt ein unreines Product, das sich von anhängendem braungefärbten Harze nur mit grossem Verluste einigermaassen rein erhalten lässt.

Die Methode des Verf. ist folgende:

Es wurde gröblich zerkleinertes Colofonium mit 70 bis 80 p.C. Alkohol einige Zeit digerirt, und das in Alkohol gelöste Harz entfernt. Die zurückbleibende Masse wurde nun in heissem 90—92 p.C. Alkohol aufgenommen, im Plantamour'schen Trichter filtrirt und noch heiss mit Wasser vollständig ausgefällt. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem noch braun gefärbten Harzkuchen. Nach acht Tagen bis drei Wochen ist derselbe in eine Masse von kleinen Krystallen umgewandelt, die in weiches braunes Harz eingelagert sind, das von kaltem Alkohol (von 80 p.C.) sehr leicht und reichlich aufgenommen wird; die Krystalle werden von anhängender Mutterlauge durch Pressen zwischen Fliesspapier befreit.

Eigenschaften. Unter dem Mikroskope stellt das so erhaltene Product unregelmässige glashelle Bruchstücke von Krystallen dar. Durch Umkrystallisiren erhält man es vollkommen weiss in etwas grösseren Krystallen, in der Regel spitze ovale Blättchen darstellend.

Die Substanz reagirte sauer, war also eine Harzsäure, löste sich ausser in Alkohol noch in Aether, Methylalkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ammoniak gab damit eine Gallerte, Kali und Natronlauge nahmen sie in

der Wärme auf, doch krystallisirten diese Lösungen eben so wenig, als eine durch Eintragen von trocknem kohlensauren Kali in eine heisse alkoholische Harzlösung und Filtration erhaltene Flüssigkeit. Sie gaben immer nur amorph eintrocknende Massen im Gegensatze zur Säure Siewert's, dessen Kaliverbindung deutlich krystallisirte. Die trocknen Alkaliverbindungen waren in Wasser löslich, eben so in Weingeist. Die wässrige Auflösung wurde gefällt mit

salpetersaurem Quecksilberoxydul	weiss,
„ Kobaltoxydul	pfirsichblüthenroth,
schwefelsaurem Kupferoxyd	blaugrün.

Sämmtliche Niederschläge waren voluminös und blieben beim Kochen unverändert.

Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 165° C. gefunden.

Die Analyse gab in 100 Theilen:

	Gefunden.			Berechnet.		Siewert's Säure.	
	1.	2.	3.				
C	78,69	78,66	78,53	44	98,57	40	79,47
H	10,00	9,77	9,75	32	9,52	30	9,94
O	—	—	—	5	11,91	4	10,59
					100,00		100,00

Die gefundene Formel zeigt eine unpaare Anzahl von Sauerstoffatomen. Allein es konnte keine andere Formel berechnet werden, und andererseits ist gerade bei einigen besser gekannten krystallisirten Harzen (Jalappinsäure, Scamonsäure) ebenfalls eine ungerade Anzahl von Sauerstoffäquivalenten gefunden worden.

Silberverbindung. Die Aequivalentbestimmungen aus dem Silbersalze zeigen noch deutlicher die Verschiedenheit meines Products von dem Siewert's.

Die Harzsäure wurde in Alkohol gelöst, welcher sie besonders beim Erwärmen reichlich aufnimmt und mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wobei keine Fällung eintrat, sogleich aber, wenn nur ein Tropfen Ammoniak hinzugefügt wurde. Das harzsaure Silberoxyd war pulvrig, bei reinem Materiale blendend weiss, in überschüssigem Ammoniak und Aether sehr leicht löslich, wenig in Alkohol. Von verschiedenen Darstellungen herrührende Silberverbindungen gaben im Mittel:

AgO	26,03
Säure	73,97
	100,00

Die Rechnung verlangt, wenn in der Säure ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Silber ersetzt wird, für

	$C_{44}H_{31}AgO_5$.	$C_{40}H_{29}AgO_4$.
AgO	26,17	28,36
Säure	73,83	71,44
	100,00	100,00

Ausserdem wurden noch in einem Silbersalze sämmtliche Bestandtheile bestimmt.

Auf 100 Theile wurden erhalten:

		Theorie.	Versuch.
44 Aeq.	C	59,81	59,51
31 „	H	6,99	7,39
1 „	Ag	24,31	24,03
5 „	O	9,03	9,07
		100,00	100,00

Der Unterschied, der sich aus den früheren Analysen von Trommsdorff und Rose, aus denen $C_{40}H_{30}O_4$ berechnet würde, und den meinigen ergiebt, erklärt sich daraus, dass denselben noch das alte Kohlenstoffäquivalent zu Grunde gelegt wurde. Ich habe die Analysen von Trommsdorff umgerechnet und sie stimmen recht gut mit meinen Resultaten überein. Dasselbe gilt von den beiden Analysen Rose's, welche den grössten Kohlenstoffgehalt zeigen, und die man daher als den reinsten Substanzen entnommen ansehen kann.

	$C_{40}H_{30}O_4$ verlangt:	$C_{44}H_{32}O_5$ verlangt:	Trommsdorff's Anal. umgerechnet: 1.	2.	Rose's Anal. umgerechnet: 1.	2.
C	79,47	78,57	78,21	78,54	77,85	78,53
H	9,94	9,52	9,61	9,78	9,95	8,97
O	10,69	11,91	11,98	11,68	12,20	11,50
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Was nun die Untersuchungen Siewert's*) anlangt, der auch auf Grundlage seiner Analysen $C_{40}H_{30}O_4$ aufgestellt hat, so lag die Vermuthung nahe, dass in Folge der bei der Darstellung angewandten Schwefelsäure ein anderes Product resultirte, was der Versuch auch bestätigte.

*) Zeitschrift f. d. ges. Naturwissensch. von Giebel u. Heintz. Bd. XIV.

Eine Partie von mit kaltem Alkohol ausgelaugtem und in heissem Alkohol wie oben aufgenommenen Colofoniums wurde statt mit Wasser nach dem Vorgange Siewert's mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, wobei es krystallinisch erhärtete. Als es nun mit kaltem Alkohol ausgewaschen und umkrystallisirt wurde, erhielt man ein dem obigen sehr ähnliches Product.

Es enthielt:

	Versuch.		Theorie.
C	79,12	40	79,47
H	10,08	30	9,94
O	—	4	10,59
			100,00

Die Silberverbindung wurde wie oben angegeben dargestellt, und das daraus bestimmte Aequivalent entsprach der gefundenen Zusammensetzung der Säure.

0,496 Grm. Substanz hinterliessen 0,1283 Grm. Silber. Daraus berechnen sich 27,80 p.C. Silberoxyd statt 28,36 p.C., welche der Verbindung $C_{40}H_{29}AgO_4$ entsprechen.

Es war also durch die Einwirkung der Schwefelsäure das Product $C_{40}H_{30}O_4$, die Sylvinsäure, entstanden, woraus hervorgeht, dass diese kein in dem natürlichen Harze selbst vorkommendes Pflanzenproduct ist, welche Rolle für das Harz von *Pinus Abies* der Säure $C_{44}H_{32}O_5$ zukommt, sondern ein Derivat dieser letzteren. Ich nenne das Originalproduct *Abietinsäure* zum Unterschiede von der Sylvinsäure, welcher Name nach wie vor den Körper $C_{40}H_{30}O_4$ bezeichnet.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Abietinsäure.

Reine Abietinsäure wurde in starkem Alkohol gelöst und getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit erwärmte sich etwas, färbte sich braun und ein krystallinischer Niederschlag setzte sich aus der Flüssigkeit ab.

Der krystallisirte Körper war Sylvinsäure, die durch Einwirkung der Salzsäure entstanden war.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit in Wasser gegossen zersetzte sich unter Abscheidung eines fast weissen flockigen Niederschlags. Zwischen Fliesspapier ausgepresst bildete er ein weisses Pulver. Es war unlöslich in Wasser,

leicht löslich in Alkohol und Aether, reagirte sauer und erwies sich als eine neue Säure. Ich nenne sie nach einer bei den Harzen gebräuchlichen Nomenclatur *Sylvinolsäure*.

Sie war unkrystallinisch, sowohl die weingeistigen als ätherischen Lösungen liessen nur eine pechartige Masse zurück.

Der Schmelzpunkt wurde bei etwa 130 Grad gefunden, wobei indess auch schon Zersetzung eintrat.

Die Analyse gab in 100 Theilen:

	Gefunden.				Berechnet.	
	1.	2.	3.	Mittel.		
C	—	74,73	74,37	74,55	50	75,00
H	9,35	9,35	9,02	9,24	36	9,00
O	—	—	—	—	8	16,00
						100,00

Das *sylvinolsaure Kali* und *Natron* sind unkrystallinisch, in Wasser und Weingeist löslich, die wässrigen Lösungen opalisiren und werden durch Mineralsäuren gefällt.

Sylvinolsaurer Kalk. Durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit einer solchen von Chlorcalcium und überschüssigem Ammoniak dargestellt ist ein flockig voluminöser Körper, der sich in Alkohol zum Theil auflöst.

0,1600 Grm. der Calciumverbindung gaben 0,0398 Grm. $CaOSO_3$ oder 0,016388 Grm. CaO. Im Hundert macht diess 10,24 p.C., etwas zu wenig gegen die Berechnung (12,78 p.C.), was wohl daher kommen mag, dass der Körper zu kurze Zeit über Schwefelsäure stand. Nach diesem Versuche, mit dem auch die Analyse der Silberverbindung übereinstimmt, ist die Sylvinolsäure zweibasisch und entspricht dem Kalksalze die Bezeichnung $C_{50}H_{34}Ca_2O_8$.

Sylvinolsaures Silberoxyd, $C_{50}H_{34}Ag_2O_8$, ist ein weisser pulverförmiger, sehr leicht im Sonnenlichte sich roth färbender Körper, der aus der neutralen alkoholischen Lösung der Säure durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. Ist bei Gegenwart von freiem Ammoniak sehr leicht, in Alkohol kaum löslich.

0,1870 Grm. gaben 0,0645 Grm. Silber = 0,06928 Grm. Silberoxyd.

Im Hundert:

	Gefunden.	Berechnet.
AgO	37,04	37,70
Säure	62,96	62,30
	100,00	100,00

Wenn der Versuch in der Weise angestellt wurde, dass man in die kochende alkoholische Lösung Salzsäuregas einleitete und für gehörige Condensation des abdestillirten Alkohols Sorge getragen wurde, so blieb die Lösung zwar klar, aber schon während des Erkaltens schied sich die Sylvinsäure ab. Es war somit das Endresultat dasselbe.

Einwirkung von Chlorgas.

Dichlorabietinsäure. Trocknes Chlorgas wurde bei gewöhnlicher Temperatur über Abietinsäure geleitet, wobei dieselbe ihr Aussehen nicht veränderte, jedoch durch die entweichenden Nebel des Chlorwasserstoffgases und die Gewichtsvermehrung eine Substitution von Chlor zu erkennen gab.

0,5093 Grm. Abietinsäure gaben auf einem Porcellanschiffchen in den Chlorstrom gebracht, bis keine Zunahme mehr erfolgte, 0,5813 Grm. Die Gewichtsvermehrung betrug nach diesem Versuche 14,13 p.C.; es waren also 2 Aeq. Chlor an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff getreten, wofür die Theorie eine Zunahme von 13,40 p.C. verlangt.

Eine Chlorbestimmung aus dem erhaltenen Producte gab ein entsprechendes Resultat: 0,4012 Grm. lieferten 0,2745 Grm. Chlorsilber = 0,06789 Grm. Chlor.

Diess giebt für 100 Theile 16,92 p.C. Chlor,
berechnet wurden 17,53 „ „

Auf die Gewichtszunahme und Chlorbestimmung hin schien eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung überflüssig.

Die äusseren Eigenschaften des Chlorsubstitutionsproductes sind von denen der ursprünglichen Säure wenig verschieden. Sie ist weiss oder etwas gelblich, reagirt sauer, ist in Aether leicht, in Alkohol etwas schwieriger löslich als ihre Originalsubstanz. Der Schmelzpunkt liegt bei 124° C. unter Entwickelung eines stechenden Dampfes. In heisser verdünnter Natronlauge löst sie sich, aber schwieri-

ger als die nicht gechlorte Säure und kann daraus durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt werden.

Dichlorabietinsaures Natron. Ein Theil der Säure wurde in heissem Alkohol gelöst, trocknes kohlensaures Natron eingetragen, von welchem sich ein Theil löste. Die vom übrigen abfiltrirte, alkalisch reagirende Flüssigkeit lieferte beim Abdampfen nur eine spröde harzartige Masse, die nach dem Glühen Chlornatrium zurückliess.

0,6392 Grm. der Natronverbindung gaben 0,1530 Grm. schwefelsaures Natron.

Einwirkung von Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Abietinsäure, wenn sie damit zusammengerieben wird, leicht und mit rothbrauner Farbe auf. Wird die Lösung sofort in Wasser gegossen, so scheidet sich die unveränderte Harzsäure in Flocken ab. Bleibt die rothe Flüssigkeit aber 24 Stunden stehen oder wird sie schwach erwärmt, so bemerkt man Entwickelung von schwefliger Säure, und wird sie nun unter fleissigem Umrühren in Wasser geträufelt, so ist das Product meist schwach röthlich gefärbt und enthält, wie die qualitative Analyse zeigte, Schwefelsäure.

Der so dargestellte Körper liess sich leicht abfiltriren, wurde mit Wasser gewaschen, bis dieses keine Spur einer sauren Reaction mehr zeigte, zwischen Papier abgepresst und zur weiteren Trocknung ins Wasserbad gestellt. Jedoch schon nach kurzer Zeit war trotz der mässigen Wärme von etwa 80° eine Zersetzung eingetreten, und ein harzartiger in Alkohol löslicher Körper schwamm über einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit, in der sich deutlich Schwefelsäure nachweisen liess. Wird der abgepresste Körper aber bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im Exsiccator stehen gelassen, so gelingt das Trocknen leicht.

Er ist dann weiss bis gelblich, in Alkohol wenig, sehr leicht in Alkoholäther mit purpurvioletter Farbe löslich, die nach einigem Stehen durch grün in braun übergeht. Unter 100° schon erweicht er sich und färbt sich schwarz. Seine

Lösung reagirt sauer, die Verbindungen mit Alkalien krystallisiren nicht. Die Barytverbindung ist in Alkohol unlöslich.

Die Analyse gab in 100 Theilen:

	I.	II.
C	76,07	75,71
H	—	9,31

und entspricht annähernd einer Verbindung, die auf ein Aequivalent Sylvinsäure ein Aequivalent Schwefelsäure enthält.

Schlüsslich bemerkt der Verf. dass die Abietinsäure als krystallisirbarer Körper in dem natürlichen Harze wohl gar nicht vorhanden sei, sondern erst in der Folge daraus sich bilde.

Begründet wird diese Vermuthung dadurch, dass je mehr die Darstellung der Säure in die Länge gezogen wird, je andauernder also das Harz mit dem wasserhaltigen Weingeist in Berührung ist, desto reichhaltiger die Ausbeute der krystallisirten Säure ausfällt. Dann führt er noch an, dass aus einer alkoholischen Colofoniumlösung, wenn deren Weingeist rasch oder langsam abtrocknet, immer nur eine amorphe Harzmasse erhalten wird, falls nicht früher eine längere Digestion des Colofoniums mit mässig starkem Weingeist vorhergegangen ist. Selbst eine aus dem rohen Colofonium angefertigte Lösung, die zufälligerweise in einem verschlossenen Kolben durch einige Monate stand, hatte am Boden weisse Krystallrinden abgesetzt.

XX.

Ueber sogenannte Haarballen aus den Gedärmen der Wiederkäuer.

Von

Dr. **Robert Hoffmann** in Prag.

Vor einiger Zeit wurde mir eine Kugel aus dem Darme *eines Schafes zur* Untersuchung übergeben, mit der Mit-

theilung, dass sich solche Kugeln in den Gedärmen der Schafe finden, welche einer epidemieähnlichen Krankheit in der Gegend von Saaz in Böhmen erlegen sind. Bei der Section solcher Thiere fand sich immer der Dünndarm mit einer theils kleinern, theils grössern derartigen Kugel verstopft.

Die mir zur Untersuchung übergebene Kugel war sehr leicht, hatte einen Durchmesser von etwa ½ Zoll, ein absolutes Gewicht von 1,32 Grm. und ein spec. Gewicht von 0,9913. Die Farbe war dunkellederbraun, die Oberfläche vollkommen glatt und homogen. Aufgeschnitten zeigte sich die Kugel aus einer verfilztzten feinhaarigen Masse von lichtbrauner Farbe bestehend. Alle diese Merkmale liessen wohl vermuthen, die Kugel sei ein sogenannter *Haarballen*, die sich oft bei Wiederkäuern in den Gedärmen finden.

Prof. Cermák untersuchte diese vermeinte Haarkugel mikroskopisch und fand dieselbe aus langgestreckten Bastfasern, sogenannten Gefässen, aus dem Körper der Pflanzen bestehend. Wollhaare waren nur ganz sporadisch vorhanden.

Die chemische Untersuchung ergab die folgenden Resultate in 100 Gewichtstheilen:

Wasser	4,145
Pflanzenfaser	38,078
Im Wasser lösliche organische stickstoffhaltige Stoffe	12,078
Im Wasser lösliche mineralische Stoffe	3,742
Im Wasser unlösliche mineralische Stoffe und Sand	10,803
Fette Stoffe	8,823
Anderweitige nichtbestimmte organische Stoffe	22,331
	100,000

Die im Wasser löslichen organischen stickstoffhaltigen Stoffe entwickelten beim Verbrennen den eigenthümlichen Geruch nach verbrennendem Horn. Der wässrige Auszug war braun gefärbt und zeigte eine ganz schwache alkalische Reaction. Die in Wasser löslichen mineralischen Stoffe bestanden aus Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure, viel Kalk und Alkalien mit Spuren von Magnesia und Eisen.

Nach diesem muss man demnach die fragliche Kugel als aus unverdauter Pflanzenfaser bestehend ansehen.

In Angesicht dieser Thatsache drängt sich wohl die Frage auf, ob nicht alle als sogenannte Haarballen ange-

sehene, in den Gedärmen der Wiederkäuer gefundene Kugeln, aus Pflanzenfaser und nicht aus Haaren bestehen. In dieser Beziehung wurden 4 derartige Kugeln vom Hornvieh und 3 vom Schafvieh, aus verschiedenen Gegenden stammend, einer mikroskopisch-chemischen Untersuchung unterzogen.

Es zeigte sich nun, dass alle Kugeln vom Hornvieh aus Haaren, die vom Schafvieh aus Pflanzenfaser (langgestreckten Pflanzenzellen) bestanden.

Thatsache ist es demnach, dass man wird künftig zwischen eigentlichen Haarkugeln, bestehend aus Haaren, und Pflanzenballen, bestehend aus unverdauter Pflanzenfaser, unterscheiden müssen. Ob beim Hornvieh immer Haarballen und bei Schafen immer Pflanzenballen vorkommen, müssen noch weitere Untersuchungen entscheiden.

XXI.
Ueber das Phillyrin.

Von

Bertagnini u. de Luca.

(Compt. rend. t. LI, p. 368.)

Das von Carboncelli in Toscana in der Rinde von Phillyrea latifolia entdeckte Phillyrin ist wie Bertagnini fand, ein Glykosid, das sich in Phillygenin und Glykose spalten lässt. Bei Fortsetzung dieser Untersuchung haben Bertagnini u. de Luca nachfolgende Resultate erhalten.

Um das Phillyrin darzustellen, behandelt man die Abkochung der Rinde von Phillyrea in der Wärme mit gelöschtem Kalk oder mit sehr fein gepulvertem Bleioxyd und verdampft die filtrirte Flüssigkeit. Nach einigen Tagen krystallisirt daraus Phillyrin, das durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigt wird.

Das Phillyrin schmeckt kaum merklich bitter, ist schneeweiss, sehr leicht und geruchlos. Es ist kaum löslich in kaltem, sehr reichlich in kochendem Wasser, mit welchem es beim Erkalten krystallisirt. Bei 9° bedarf 1 Theil Phillyrin ungefähr 1300 Theile Wasser zu seiner Lösung. In Alkohol ist es leichter löslich als im Wasser; bei 9° löst sich 1 Th. Phillyrin in 40 Th. Alkohol; warmer Alkohol löst mehr; es ist unlöslich in Aether.

Die Mutterlaugen, welche durch Eindampfen und Stehenlassen kein Phillyrin mehr liefern, enthalten Mannit, der nach dem gewöhnlichen Verfahren gewonnen werden kann und alle Eigenschaften des aus der Manna dargestellten Mannits besitzt.

Das Phillyrin enthält Wasser, welches beim Erwärmen unter 100° weggeht, aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht, wenn man das Phillyrin über Schwefelsäure aufbewahrt oder einen Strom getrockneter Luft darüber leitet. Die Menge des Wassers, welche das Phillyrin enthalten kann, ist abhängig von dem Feuchtigkeitsgehalte und der Temperatur der Atmosphäre.

Das getrocknete Phillyrin hat die Zusammensetzung $C_{54}H_{34}O_{22}$:

	I.	II.	III.		Ber.
Kohlenstoff	60,49	60,51	60,58	C_{54}	60,67
Wasserstoff	6,37	6,38	6,37	H_{34}	6,37
Sauerstoff	—	—	—	O_{22}	32,96
					100,00

Bei schwachem Erwärmen verändert sich das Phillyrin nicht, gegen 160° schmilzt es zu einer beweglichen durchsichtigen und farblosen Flüssigkeit; gegen 200° färbt sich die Masse schwach röthlich, welche Färbung sich bei Erhöhung der Temperatur verstärkt, bis es bei 250° sich zu zersetzen beginnt unter Entwicklung brennbarer Gase und brenzlicher Dämpfe; bei 280° bleibt eine voluminöse leichte Kohle zurück, welche schwer verbrennt. Das geschmolzene Phillyrin wird beim Erkalten rissig, bleibt aber durchsichtig und nimmt in diesem Zustand nicht leicht Feuchtigkeit auf.

Das Phillyrin löst sich in der Kälte vollständig in concentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe, die aber

bei Berührung der Flüssigkeit mit Feuchtigkeit allmählich verschwindet, während sich eine braune Materie abscheidet; in der Lösung ist Glykose nachzuweisen. Salpetersäure giebt je nach ihrer Concentration mit dem Phillyrin verschiedene krystallinische Producte und Oxalsäure. Chlor und Brom geben chlorirte und bromirte Producte, welche schwer krystallisiren.

Das Phillyrin gehört zu den Glykosiden, es reducirt die Kupferlösung nicht und gährt mit Bierhefe nicht, erhält aber diese Eigenschaften d. h., es kann Glykose liefern, wenn man es im Wasserbade mit verdünnten Säuren behandelt. Es spaltet sich in Glykose und *Phillygenin* nicht nur durch Einwirkung der Säuren, sondern auch wenn man es unter die zur Milchsäuregährung nöthigen Bedingungen bringt; Synaptase bewirkt aber diese Spaltung nicht. Aus 1 Aeq. Phillyrin wird dabei unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser 1 Aeq. Phillygenin und 1 Aeq. Glykose, ganz wie bei Spaltung des Salicins:

$$\underset{\text{Phillyrin.}}{C_{54}H_{34}O_{22}} + H_2O_2 = \underset{\text{Phillygenin.}}{C_{42}H_{24}O_{12}} + \underset{\text{Glykose.}}{C_{12}H_{12}O_{12}}.$$

$$\underset{\text{Salicin.}}{C_{26}H_{18}O_{14}} + H_2O_2 = \underset{\text{Saligenin.}}{C_{14}H_8O_4} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Bei Vergleichung der Formel des Phillygenins mit der des Saligenins zeigt sich, dass ersteres polymer ist mit Saligenin und dass beide Substanzen dieselbe procentische Zusammensetzung haben:

$$\underset{\text{Phillygenin.}}{C_{42}H_{24}O_{12}} = \underset{\text{Saligenin.}}{3(C_{14}H_8O_4)}$$

Die Formel $C_{54}H_{34}O_{22}$ des Phillyrins ist abgeleitet aus seiner Elementarzusammensetzung, von der Menge Zucker welche eine gegebene Quantität Phillyrin durch Behandlung mit Säuren gab und aus den Quantitäten Phillygenin, welche durch Gährung oder durch Wirkung der Säure auf alkoholische Phillyrinlösung entstanden, sowie aus der Analyse seiner chlorirten, bromirten und nitrirten Producte.

Man erhält das *Phillygenin* rein, indem man Phillyrin der Milchsäuregährung unterwirft oder besser durch Behandlung der warmen alkoholischen Lösung mit schwachen Säuren. Es ist perlglänzend weiss und krystallisirt leicht,

ist fast unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol, aber weniger als Phillyrin, leicht löslich in Aether und krystallisirt aus dieser Lösung, es ist schmelzbar ohne wesentliche Veränderung, wird durch concentrirte Schwefelsäure amaranthroth gefärbt, von Salpetersäure lebhaft angegriffen, ist löslich in Kali und Ammoniak und hat die Formel $C_{42}H_{24}O_{12}$:

	I.	II.		
Kohlenstoff	67,65	67,69	C_{42}	67,74
Wasserstoff	6,46	6,47	H_{24}	6,45
Sauerstoff	—	—	O_{12}	25,81
				100,00

Durch Einwirkung des Chlors, Broms und der Salpetersäure auf Phillyrin, sowie auf Phillygenin wurden folgende Producte erhalten:

Phillyrin $C_{54}H_{34}O_{22}$.	Phillygenin $C_{42}H_{24}O_{12}$.
Dichloro-Phillyrin $C_{54}H_{32}Cl_2O_{22}$.	Dichloro-Phillygenin $C_{42}H_{22}Cl_2O_{12}$.
Dibromo-Phillyrin $C_{54}H_{32}Br_2O_{22}$.	Dibromo-Phillygenin $C_{42}H_{22}Br_2O_{12}$.
Nitro-Phillyrin $C_{54}H_{33}(NO_4)O_{22}$.	Nitro-Phillygenin $C_{42}H_{23}(NO_4)O_{12}$.
Dinitro-Phillyrin $C_{54}H_{32}(NO_4)_2O_{22}$.	Dinitro-Phillygenin $C_{42}H_{22}(NO_4)_2O_{12}$.
Chloronitro-Phillyrin $C_{54}H_{32}(NO_4)ClO_{22}$.	Chloronitro-Phillygenin $C_{42}H_{22}(NO_4)ClO_{12}$.
Bromonitro-Phillyrin $C_{54}H_{32}(NO_4)BrO_{22}$.	Bromonitro-Phillygenin $C_{42}H_{22}(NO_4)BrO_{12}$.

XXII.
Notizen.

1) Ueber die bromirten Aethylbromüre. Umwandlung des Alkohols in Glykol.

Man kannte durch Regnault die Beziehungen der Isomerie welche zwischen den chlorirten Derivaten des Aethylchlorürs einerseits und dem Aethylenchlorür und seinen chlorirten Derivaten andrerseits stattfinden, und es

ist ausserdem bekannt, dass das durch Substitution vom Aldehyd entstehende Aethylenchlorür identisch ist mit dem chlorirten Aethylchlorür (Beilstein).

Die Beziehungen, welche zwischen den entstehenden bromirten Verbindungen existiren, sind weniger bekannt.

Eug. Caventou (*Compt. rend. t. LII, p.* 1330) hat in Würtz's Labarotorio über diesen Punkt folgende Versuche gemacht.

Er stellte die bromirten Bromwasserstoffäther dar durch Erhitzen von Aethylbromür mit Brom in verschlossenen Röhren bei 170° und erhielt durch fractionirte Destillation des Products zwei bestimmte Verbindungen.

Die erste siedet bei 110—112°, hat bei 0° das spec. Gew. 2,135 und ist bromirtes Bromäthyl ($€_2H_4Br$)Br, isomer mit Aethylenbromür.

Die zweite siedet bei 187°, Dichte 2,659 bei 0° und ist zweifach bromirtes Bromäthyl ($€_2H_3Br_2$)Br; es ist auffallenderweisse identisch mit dem von Würtz beschriebenen bromirten Aethylenbromür, das bei 187° siedet und bei 28° das spec. Gew. 2,620 hat.

Daraus folgt, dass die Bromüre Isomerie nur in dem Glied $€_2H_4Br_2$ zeigen und dass für das folgende Glied $€_2H_3Br_3$ die zwei Reihen in eine zusammenfallen.

Aber auch in folgendem Punkte scheinen die Bromüre von den Chlorüren abzuweichen. Das bromirte Aethylbromür $€_2H_4Br,Br$ ist identisch mit dem Aethylidenbromür, das sich bekanntlich durch Einwirkung von Phosphorbromid auf Aldehyd bildet; abweichend von seinen Isomeren ist es nicht ohne Zersetzung flüchtig. Caventou hat diese von Würtz schon erwähnte Thatsache bestätigt und zweifelt nicht, dass die drei angeführten Verbindungen vollkommen verschieden sind.

Bei dieser Isomerie des bromirten Aethylbromürs und des Aethylenbromürs war es interessant, die beiden Körper gleicher Reaction zu unterwerfen.

Das Aethylenbromür giebt beim Erhitzen mit alkoholischer Lösung von essigsaurem Kali Bromkalium und Aethylenacetat (einfach essigsaures Glykol). Als der Verf. da[illegible]irte Bromäthyl derselben Reaction unterwarf, in-

dem er es während 2 Tagen mit der genannten Lösung auf 140° erhitzte, bildete sich Bromkalium und eine gewisse Menge Aethylenacetat, das durch Verseifung mit Baryt gewöhnliches Glykol gab.

Diese Reaction zeigt erstens, dass in dem gegebenen Fall die Verschiedenheit im molekularen Bau der Bromüre verschwindet vor den energischen Eigenschaften des Broms, d. h. vor der vorherrschenden Affinität des Broms zu einem Metall und zweitens, dass man durch eine Reihe von regelmässigen Umwandlungen mit Hilfe dieser Reaction vom Alkohol zum Glykol gelangt.

---

2) Ulminsubstanzen.

Hardy (*Compt. rend. t. LIV, p.* 470) giebt an, dass man bei Behandlung von Chloroform mit Natrium in Gegenwart von etwas Methylalkohol, Aethylalkohol, Amylakohol oder Aceton eine Gasentwicklung und die Bildung von festen Substanzen bemerkt. Das Gas besteht aus Sumpfgas, Wasserstoffgas und Kohlenoxyd. Der Holzgeist liefert mehr Wasserstoff und Sumpfgas. Die festen Producte ausser Chlornatrium sind braune unkrystallisirbare ulminähnliche Substanzen.

Aethulminreihe. Man erhält mit Alkohol eine chlorhaltige Säure, die Chloräthulminsäure

$$4C_2HCl_3 + 6C_4H_6O_2 + 11Na$$
$$= \underset{\text{Chloraethulminsäure.}}{C_{12}H_9ClO_4} + \underset{\text{Chloraethulmins. Natron.}}{C_{12}H_8ClNaO_4} + 2C_2H_4 + C_2O_2 + 15H + 10NaCl$$

Mit Kali wandelt sich diese Säure in Aethulminsäure und Bioxyäthulminsäure um

$$2(C_{12}H_9ClO_4 + 2(KHO_2)) = 2KCl + \underset{\text{Aethulminsäure.}}{C_{12}H_{10}O_4} + \underset{\text{Bioxyäthulminsäure.}}{C_{12}H_{10}O_8}$$

Die Aethulminsäure ist zweibasisch, sie kann 1, 2 bis 3 Aeq. Wasserstoff gegen Chlor und Untersalpetersäure austauschen. Die Bibromäthulminsäure mit Schwefelsäure auf 60° erhitzt giebt einen gebromten Kohlenwasserstoff, das Methulmenbromür

$$C_{12}H_8Br_2O_4 = C_2O_4 + C_{10}H_8Br_2$$
Methulmen-
Bromür.

Auch das Methulmenchlorür und das Methulmennitrobromür $C_{10}H_8Br(NO_4)$ ist dargestellt worden.

Die Bioxymethulminsäure $C_{12}H_{10}O_8$ giebt unter Einwirkung des Broms die Bioxymethulminsäure $C_{12}H_9BrO_8$. Letztere verwandelt sich mit Kali in eine Trioxyäthulminsäure $C_{12}H_{10}O_{10}$, die also isomer ist mit Cellulose.

Methulmin- und Amylulminreihe. Es lassen sich daraus die der Aethulminreihe entsprechenden Glieder darstellen, die Methulminsäure $C_{10}H_8O_4$ und Amylulminsäure $C_{18}H_{16}O_4$ u. s. w.

---

3) Doppelsalze des Platinchlorürs.

J. Lang theilt darüber Folgendes mit (*Oefvers. af Akad. Förh.* 1861, *p.* 227):

Chlorbaryum-Platinchlorür bereitet man durch Sättigung einer salzsauren Lösung des Platinchlorürs mit kohlensaurem Baryt. Die dunkelrothe Lösung liefert bei freiwilligem Verdunsten zuerst Chlorbaryum, dann schöne vierseitige dunkelrothe Prismen der in Rede stehenden Verbindung. Dieselben sind luftbeständig, sehr leicht in Wasser und nur sehr wenig in 93procentigem Alkohol löslich, und bestehen aus $BaCl + PtCl + 3\dot{H}$. Von seinem Wassergehalte scheint das Salz bei 100° nur 2 Atom abzugeben. Mit Ammoniak vermischt giebt die Lösung das grüne Magnus'sche Salz.

Chlorsilber-Platinchlorür, $AgCl + PtCl$, scheidet sich als hellrother Niederschlag aus, wenn eine Lösung von Kaliumplatinchlorür mit Silbernitrat versetzt wird, indem alles Platin aus der Lösung niedergeschlagen ist. Das Doppelsalz ist völlig unlöslich in Wasser, schwärzt sich leicht am Licht, giebt bei 100° kein Wasser ab und giebt an warme Salzsäure seinen ganzen Platingehalt ab. Ammoniak zieht daraus anfangs Chlorsilber aus, indem ein gelber Körper zurückbleibt, allmählich löst sich aber auch dieser in grösseren

Mengen Ammoniaks zu einer farblosen Flüssigkeit, welche verdunstet ein gelbes Pulver und farblose Prismen hinterlässt. Ob diese Peyrone's und Reiset's erster Base Chloride waren, ist nicht untersucht. Das gelbe Pulver entsteht auch bei der Abkühlung der kochenden Lösung des Doppelsalzes in Ammoniak, wenn letzteres in hinreichender Menge angewendet wurde, sonst bleibt ein braunrother unlöslicher Rückstand.

Chlorblei-Platinchlorür, $PbCl + PtCl$. Auf dieselbe Weise wie die vorgenannte Verbindung entsteht auch das Doppelsalz aus Chlorblei mit Platinchlorür, welches äusserlich dasselbe Ansehen besitzt. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wird aber durch kochendes zersetzt, indem dieses Chlorblei und etwas Platinchlorür aufnimmt. Das lufttrockne Salz verliert bei 300⁰ nichts an Gewicht.

---

4) Ueber Boräthyl.

Durch Wechselzerzetzung des borsauren Aethers und Zinkäthyls entsteht nach E. Frankland und B. Duppa Boräthyl oder wie die Verf. sagen *Boräthid.* (Phil. Magaz. (4.) XXII No. 144, p. 64.)

Man bringt überschüssiges Zinkäthyl in Berührung mit borsaurem Aether, $(C_4H_5O)_3\ddot{B}$, und unterwirft nach einer halben Stunde das Gemisch der Destillation. Bei 94^0 C. beginnt es zu sieden und bis zu 140^0 C. erhält man eine beträchtliche Menge eines farblosen Destillats. Hier ist die Operation zu unterbrechen. Der Retortenrückstand enthält grosse Krystalle einer Verbindung von Zinkäthyl mit Aetherzinkoxyd und die Zersetzung hat nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$2.([C_4H_5O]_3\dddot{B}) + 6.C_4H_5Zn = 2.(C_4H_5)_3B + 6.C_4H_5O\dot{Zn}.$$

Das Destillat beginnt bei der Rectification bei 70^0 C. an zu sieden und geht zu $\frac{2}{3}$ bei 95^0 vollständig über und das hierbei für sich gesammelte Product hat nun constanten Siedepunkt. Es ist das *Boräthyl*, $(C_4H_5)_3B$, eine farblose, leichtbewegliche, selbstentzündliche Flüssigkeit von 0,6961

spec. Gew. bei 23° C., Dampfdichte = 3,4006 (berechnet 3,3824) und Siedepunkt = 95° C. Sein Dampf hat stechenden Geruch und reizt heftig zu Thränen. Unlöslich in Wasser wird es durch dasselbe nur sehr langsam zersetzt und Jod greift dasselbe auch bei 100° kaum an, Salpetersäure ist anfangs unwirksam, dann tritt plötzliche Reaction und Abscheidung von Borsäure ein. Boräthylgas verursacht an der Luft bläulich weissen Rauch, mit Sauerstoff im Gemisch explodirt es. Lässt man es in Flaschen allmählich aus trockner Luft Sauerstoff aufnehmen, so entzündet es sich nicht und schliesslich mit trocknem Sauerstoff in Berührung geht es in eine Verbindung über, in welcher auf 1 Atom Boräthyl 4 Atom Sauerstoff enthalten sind. Die Verf. betrachten dieselbe als das *Biäthylat* des *Bordioxyäthids*, $C_4H_5O_2B$, und schreiben die Formel

$$B\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5O_2 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix}\right\}$$

Dieses Oxydationsproduct ist eine farblose Flüssigkeit von höherem Siedepunkt als Boräthyl, die nur im Kohlensäurestrom oder im Vacuo unzersetzt destillirt werden kann. In Wasser löst sie sich sofort und zerlegt sich in Alkohol und einen flüchtigen Stoff, der in gelinder Wärme in einem Kohlensäurestrom sublimirt und in prächtigen farblosen Blättern erhalten wird. Er hat die Zusammensetzung $\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ HO_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}B$ und wird von den Verf. *Bordioxyäthiddihydrat* genannt.

Sein Geruch ist angenehm ätherisch, sein Geschmack intensiv süss. An der Luft verdampft er bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt sich jedoch dabei und hinterlässt stets ein wenig Borsäure. Es ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, röthet Lakmuspapier, schmilzt bei gelinder Wärme, siedet bei höhrer Temperatur und zersetzt sich dabei theilweise.

XXIII.
Chemische Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

(Fortsetzung von Bd. LXXXV. p. 65.)

V.
Ueber einige neue höchst empfindliche Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd.

Das Wasserstoffsuperoxyd hat durch den Umstand, dass es sich bei der langsamen Oxydation so vieler unorganischer und organischer Materien in feuchter atmosphärischer Luft bildet, ein eigenthümliches theoretisches Interesse gewonnen und diese so unerwartete Thatsache hätte sicherlich ohne sehr empfindliche Reagentien nicht ermittelt werden können, weil in der Regel die Mengen der so entstandenen Verbindung äusserst klein sind. Wenn nun auch die uns jetzt zu Gebot stehenden Reagentien auf HO_2 einen Grad von Empfindlichkeit besitzen, welcher kaum etwas zu wünschen übrig lässt, so kann es doch Fälle geben, wo sie nicht mehr ausreichen, der verschwindend kleinen Menge halber, in welcher die Verbindung auftritt, es aber aus theoretischen Gründen höchst wünschenswerth wäre, dasselbe nachzuweisen. Wie bedeutungsvoll für die Physiologie müsste z. B. das Auffinden winzigster Mengen Wasserstoffsuperoxydes in irgend einer thierischen Flüssigkeit sein? Von der Wichtigkeit derartiger Reagentien für Forschungen der angedeuteten Art überzeugt, trachte ich schon seit Jahren, sie von möglichst grosser Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit zu erhalten und es ist mir auch in neuester Zeit gelungen Eines aufzufinden, welches alle bisher Gekannten um Vieles übertrifft.

Selbst das verdünnteste Wasserstoffsuperoxyd besitzt nach meinen Versuchen das Vermögen, die Hälfte der Basis des Bleiessigs in das ozonidische Bleisuperoxyd zu verwandeln, welches als solches für sich allein schon den Jod-

kaliumkleister zu bläuen vermag, viel schneller und stärker aber noch diese Wirkung unter Mithülfe einer auch noch so stark verdünnten Säure, z. B. der Essigsäure, Salpetersäure u. s. w. hervorbringt. Auf diesem Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zu der Lösung des basisch essigsauren Bleioxydes beruht nun eben mein neues Reagens auf HO_2.

Lässt man in etwa 20 Gramm Wasser, das ein Milliontel HO_2 enthält, einen oder zwei Tropfen verdünnten Bleiessigs fallen und fügt man diesem Gemisch einige Tropfen verdünnten Jodkaliumkleisters zu, so wird es sich, wenn nicht sofort, doch bald deutlich bläuen, augenblicklich aber und viel stärker beim Vermischen mit verdünnter Essig- oder Salpetersäure (letztere frei von jeder Spur NO_4). Das gleiche HO_2-haltige Wasser vermag zwar den Jodkaliumkleister unter Mithülfe einiger Tropfen einer verdünnten Eisenoxydulsalzlösung auch noch zu bläuen, jedoch ungleich schwächer, als diess der Bleiessig in Verbindung mit Essigsäure u. s. w. thut. Mittelst des neuen Reagens lässt sich daher in Wasser, welches nur ein Dreimilliontel HO_2 enthält, diese Verbindung noch deutlich nachweisen, während der Jodkaliumkleister unter Mitwirkung einer Eisenoxydulsalzlösung von einem solchen Wasser nicht mehr gebläut wird. Aus diesen Angaben erhellt, dass der Bleiessig in Verbindung mit einer verdünnten Säure und Jodkaliumkleister als Reagens auf HO_2 wenigstens dreimal empfindlicher ist, als die Eisenoxydulsalzlösung. Wie gross diese Empfindlichkeit sei, lässt sich aus der Thatsache abnehmen, dass z. B. 50 Gramm destillirtes Wasser mit eben so viel amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft nur einige Augenblicke zusammen geschüttelt, durch unser Reagens schon deutlich gebläut werden, während die Eisenvitriollösung in solchem Wasser noch keine wahrnehmbare Färbung veranlasst.

Ein anderes Reagens auf HO_2, von hoher Empfindlichkeit, obwohl nicht gleich derjenigen des Bleiessigs, ist der aus den Lösungen eines reinen Eisenoxydulsalzes und des gelben Blutlaugensalzes erhaltene weisse Niederschlag, von dem bekannt ist, dass er durch gewöhnlichen Sauerstoff all-

mählich, durch eine Anzahl sauerstoffhaltiger Verbindungen aber sofort auf das Tiefste gebläut wird. Zu diesen rasch oxydirenden Agentien gehört nun auch das Wasserstoffsuperoxyd, welches Verhaltens wegen auch der besagte Niederschlag dazu dienen kann, noch sehr kleine Mengen von HO_2 mit Sicherheit nachzuweisen. Enthält Wasser z. B. auch nur ein Halbmilliontel des fraglichen Superoxydes, so wenig also, dass es selbst nicht mehr durch die sonst so empfindliche Chromsäure sich erkennen lässt, und versetzt man einige Raumtheile solchen Wassers mit einem Raumtheile destillirten Wassers, welches durch das weisse Ferrocyaneisenkalium nur leicht getrübt ist, so färbt sich das Gemisch sofort noch augenfälligst blau; ja Wasser selbst, welches nicht mehr als ein Milliontel HO_2 enthält, bringt noch eine deutlich erkennbare bläuende Wirkung hervor.

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass wie das Wasserstoffsuperoxyd, so auch das sogenannte ozonisirte Terpentinöl positiv-activen Sauerstoff (Antozon) enthalte und die Erfahrung lehrt, dass dieser Sauerstoff gierigst von unserm weissen Niederschlag aufgenommen wird, wesshalb derselbe beim Schütteln mit dem besagten Θ-haltigen Oele sofort auf das Tiefste sich bläut. Es ist daher nicht daran zu zweifeln, dass auch alle übrigen ozonisirten Oele die gleiche Oxydationswirkung auf das Ferrocyaneisenkalium hervorbringen werden, wesshalb Letzteres dazu dienen kann, das Vorhandensein selbst sehr kleiner Mengen solchen übertragbaren Sauerstoffes in den Campherölen u. s. w. nachzuweisen.

VI.

Ueber die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks aus Wasser und atmosphärischer Luft.

Zu Anfang des vorigen Jahres theilte ich (dies. Journ. LXXXIV, 215) die Thatsache mit, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger atmosphärischer Luft salpetrigsaures Ammoniak entstehe und es wurde hieraus der Schluss gezogen, dass unter diesen Umständen das besagte Salz aus Wasser und atmosphärischem Stickstoff gebildet werde.

Zu gleicher Zeit machte ich die Gesellschaft mit der Thatsache bekannt, dass meinen zahlreichen Beobachtungen gemäss alles aus der Atmosphäre gefallene Wasser kleine Mengen Ammoniaknitrits enthalte, an diese Mittheilung die Bemerkung knüpfend, dass thatsächliche Gründe vorlägen, die noch zu der Annahme berechtigten: es habe das in der Luft fortwährend angetroffene Ammoniaksalz noch eine andere Quelle als das bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Materien sich bildende Ammoniak und die unter elektrischem Einfluss aus atmosphärischem Stick- und Sauerstoff entstehende salpetrige Säure.

Nachstehende Angaben werden die Richtigkeit meiner damaligen Andeutungen darthun und zeigen, dass es eine allgemeine, höchst merkwürdige und bisher gänzlich unbekannt gebliebene Entstehungsweise des Ammoniaknitrits gebe.

Da dieses Salz unter dem Einflusse der Wärme so leicht in Wasser und Stickgas sich umsetzt, so hielt ich es schon längst für wahrscheinlich, dass dasselbe unter geeigneten Umständen auch aus den beiden letztgenannten Materien gebildet werden könne, und in dieser Vermuthung musste mich die Entdeckung der Thatsache bestärken, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger Luft auf diese Weise wirklich Ammoniaknitrit entsteht. Und die weitere Thatsache, dass nicht selten unter anscheinend gleichen Umständen dieselben Verbindungen wie zersetzt, so auch gebildet werden, liess mir nicht unmöglich erscheinen, dass unter dem Einflusse der Wärme aus 2N und 3HO eben so gut NH_3, NO_3 entstehen könne, als dieses Salz in Wasser und Stickgas zerfällt. Ob nun das, was nach den gewöhnlichen Vorstellungen für eine chemische Unmöglichkeit angesehen werden dürfte, dennoch eine Wirklichkeit sei, wird aus den nachstehenden Angaben erhellen, und es dürfte wohl passend sein, wenn ich meine Versuche in der Ordnung beschreibe, in welcher sie angestellt worden.

Ich erhitzte einen offenen Platintiegel, gerade so stark, dass ein [illegible] den Boden des Gefässes gefallener Wassertrop[illegible]rdampfte, ohne noch das Leidenfrost'sche

Phänomen zu zeigen, und liess nun tropfenweise reinstes Wasser in den Tiegel fallen und zwar so, dass immer die vollständige Verdampfung abgewartet wurde, bevor ich neues Wasser in das erhitzte Gefäss einführte.

Ueber den so erzeugten Dampf hielt ich die Mündung einer kalten Flasche so lange, bis darin einige Gramme Wasser sich gesammelt hatten. Versetzte ich nun diese Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter chemisch reiner Schwefelsäure und jodkaliumhaltigen Stärkekleisters, so färbte sich das Gemisch rasch tiefblau. Ich darf hier jedoch nicht unbemerkt lassen, dass unter anscheinend vollkommen gleichen Umständen nicht immer ganz gleiche Ergebnisse erhalten würden. Bei einem Versuche war das aus der Verdichtung des Dampfes gewonnene Wasser so, dass es unter Mithülfe verdünnter Schwefelsäure den Jodkaliumkleister augenblicklich tief bläute, bei einem anderen Versuch erhielt ich ein Wasser, welches die besagte Wirkung in merklich schwächerem Grade hervor brachte und jeweilen trat sogar der Fall ein, dass das Wasser keine merkliche Bläuung verursachte. Den Grund der Ungleichheit dieser Ergebnisse weiss ich noch nicht anzugeben, ich vermuthe jedoch, dass sie mit Temperaturverschiedenheiten zusammenhängen, da kaum daran sich zweifeln lässt, dass es einen bestimmten Wärmegrad gebe, welcher der Bildung unserer den Jodkaliumkleister bläuenden Materie am günstigsten ist.

Hat man es getroffen, ein Wasser zu erhalten, welches diesen Kleister sofort tief zu bläuen vermag, so entbindet dasselbe auch, in einem kleinen Gefässe mit Kalihydrat zusammengebracht, so viel Ammoniak, dass dadurch feuchtes Curcumapapier noch deutlich gebräunt wird oder um ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen wahrnehmbare Nebel gebildet werden. Man ersieht hieraus, dass die beiden Reactionen, Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters und Bräunung des Curcumapapiers, schon deutlich genug auf das Vorhandensein kleiner Mengen Ammoniaknitrites in dem fraglichen Wasser hindeuten. Wir werden jedoch bald noch andere Thatsachen kennen lernen, welche keinen

Zweifel darüber walten lassen, dass unter den erwähnten Umständen das besagte Salz entstehe.

Man könnte vielleicht vermuthen, dass das Platin als solches mit dieser Nitritbildung etwas zu thun habe; dem ist aber nicht so, wie aus der Thatsache hervorgeht, dass unter sonst gleichen Umständen die nämlichen Ergebnisse erhalten werden: ob man einen Platintiegel oder silberne, kupferne, eiserne, thönerne Gefässe u. s. w. zur Verdampfung des Wasser anwende, wie ich mich hiervon durch zahlreiche Versuche zur Genüge überzeugt habe.

Von der erwähnten Nitritbildung kann man sich sehr rasch durch folgenden Versuch überzeugen. Ist ein mit Wasser benetzter Streifen jodkaliumstärkehaltigen Papiers nur wenige Minuten über den auf die beschriebene Weise erzeugten Dampf gehalten worden, so wird er schon so viel Nitrit enthalten, dass er, in verdünnte Schwefelsäure getaucht, sich merklich stark bläut, was das gleiche Reagenspapier ohne diese Behandlung selbstverständlich nicht thut. Auch lässt sich der Versuch so anstellen, dass man einen mit reinem Wasser getränkten Streifen Filtrirpapiers einige Minuten lang in den besagten Dampf hält und dann mit einigen Tropfen SO_3-haltigen Jodkaliumkleisters übergiesst, unter welchen Umständen letzteres mehr oder weniger stark gebläut wird.

Zur Darstellung grösserer Mengen solchen nitrithaltigen Wassers dient am besten eine geräumige kupferne Blase, wie man sie in Laboratorien zur Darstellung des destillirten Wassers zu haben pflegt, mit deren Hülfe die besagte Flüssigkeit in kurzer Zeit maassweise sich bereiten lässt. Zu diesen Behufe erhitze ich die leere, d. h. mit atmospärischer Luft gefüllte Blase, durch ihren Helm mit der Röhre des Kühlfasses verbunden, so stark, dass eingespritztes Wasser rasch aufdampft. Giesst man nun durch das auf den Boden der so beumständeten Blase gehende Rohr je auf einmal nur kleine Mengen reinen Wassers und wartet man, bevor neues Wasser in das Gefäss eingeführt wird, jedesmal ab, bis das [illegible] ollständig verdampft, d. h. überdestillirt ist, so [illegible] kurzer Zeit merkliche

Mengen einer farblosen und vollkommen neutralen Flüssigkeit, welche folgende Eigenschaften besitzt:

1) Mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, färbt sie den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste blau.

2) Mit SO_3 angesäuert und erwärmt, entfärbt sie rasch gelöstes Kalipermanganat.

3) In einer verschliessbaren Flasche mit Kalihydrat zusammengebracht, entbindet sie Ammoniak, wie daraus erhellt, dass ein in diesem Gefäss aufgehangener feuchter Streifen gelben Curcumapapiers bald auf das Deutlichste sich bräunt, und um ein mit Salzsäure benetztes und in die Flasche eingeführtes Glasstäbchen die bekannten Nebel sich bilden.

Werden grössere Mengen unseres Wassers mit einigem Kali versetzt und bis zur Trockniss eingedampft, so lassen sie einen kleinen Rückstand, welcher alle Eigenschaften eines Nitrites besitzt: Entwickelung braunrother Dämpfe beim Uebergiessen mit Vitriolöl, kräftigste Entfärbung der mit SO_3 angesäuerten Kalipermanganatlösung u. s. w. Dampft man grössere Mengen unseres mit einiger SO_3 oder HCl versetzten Wassers ein, so bleibt ein Rückstand, aus welchem Kalihydrat so viel Ammoniak entwickelt, dass dasselbe schon durch den Geruch auf das Deutlichste erkannt wird.

Alle diese Thatsachen beweisen nach meinem Dafürhalten auf das Genügendste, dass das iu Rede stehende Wasser salpetrigsaures Ammoniak enthält; ich darf aber auch hier nicht unbemerkt lassen, dass das unter den erwähnten und anscheinend gleichen Umständen erhaltene Destillat durch seinen Nitritgehalt keineswegs immer sich gleich bleibt. Das eine Mal ist es so reich daran, dass z. B. ein Theil der Flüssigkeit mit 500 Theilen reinen Wassers vermischt und durch SO_3 schwach angesäuert, den Jodkaliumkleister noch bis zur Grenze der Undurchsichtigkeit tief bläut, während ein ander Mal ein Destillat erhalten wird, das nur Spuren von Nitrit enthält und bisweilen selbst diese nicht. Wie schon weiter oben bemerkt worden, bin ich geneigt, diese Verschiedenheit der Ergebnisse

Temperaturdifferenzen beizumessen, welche bei den besagten Versuchen unvermeidlich sind.

Bringt man reinstes Wasser in einem offenen Gefässe, z. B. einer Porcellanschale, zum Sieden und verdichtet man einige Gramme des hierbei sich bildenden Dampfes in einer über ihm gehaltenen kalten Flasche zu Wasser, so wird dieses, mit SO_3 angesäuert, den Jodkaliumkleister, wenn auch nicht stark, doch noch deutlich bläuen. Auch bringen mit reinem Wasser getränkte und einige Zeit dem gleichen Dampf ausgesetzte Streifen Filtrirpapiers die vorhin erwähnte Reaction hervor, was beweist, dass auch unter diesen Umständen kleine Mengen von Ammoniaknitrit sich bilden.

Da dieses Salz schon seiner Flüchtigkeit halber unter den erwähnten Umständen nur in geringen Mengen sich anhäufen lässt, so wende ich in der Absicht, grössere Quantitäten eines Nitrites zu erhalten, den Kunstgriff an, die Papierstreifen mit kalihaltigem Wasser zu tränken, welches die salpetrige Säure des Ammoniaksalzes bindet, um damit Kalinitrit zu bilden, das im Papier verbleibt. Lässt man so beschaffene Streifen nur eine Viertelstunde über dem offen siedenden Wasser hängen, so werden sie den angesäuerten Jodkaliumkleister schon merklich stark und noch tiefer bläuen, nachdem sie längere Zeit, z. B. einige Stunden, der Einwirkung des Dampfes ausgesetzt gewesen. Um das Ammoniak des bei der Verdampfung des Wassers sich bildenden Nitrites in grösserer Menge anzuhäufen, hänge ich Papier- oder Leinwandstreifen, getränkt mit stark verdünnter Schwefel- oder Salzsäure längere Zeit über dem Siedgefäss auf und ziehe dieselben dann mit Wasser aus, welches bis zur Trockniss eingedampft einen kleinen Rückstand lässt, aus welchem Kalihydrat auf das Deutlichste Ammoniak entbindet.

Lässt man Wasser bei niedrigeren Temperaturen, z. B. bei 40 bis 70°, in offener Luft verdampfen, so werden ganz ähnliche Ergebnisse erhalten: die über diesem Wasser aufgehangenen kalihaltigen Papierstreifen erlangen schon in kurzer Zeit das Vermögen, den angesäuerten Jodkaliumkleister auf d[illegible] zu bläuen u. s. w.

Um sich von der unter diesen Umständen erfolgenden Nitritbildung zu überzeugen, ist es nicht einmal nöthig, über dem verdampfenden Wasser befeuchtete Papiere aufzuhängen. Lässt man in einer offenen Porcellanschale reines Wasser bei 40 bis 50° einen halben Tag lang verdampfen, so wird die rückständige Flüssigkeit, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, den Jokaliumkleister schon merklich bläuen, welche Reaction von kleinen Mengen Ammoniaknitrites herrührt, das, auf der Verdampfungsfläche sich bildend, vom Wasser der Schale, wie vom Wasser der über ihr hängenden Papierstreifen aufgenommen wird.

Wendet man zum Behufe der Verdampfung anstatt des reinen Wassers kalihaltiges an und lässt man dasselbe unter den erwähnten Umständen Tage lang verdampfen, den Verlust der Flüssigkeit jeweilen wieder ergänzend, so wird das rückständige Wasser die Nitritreactionen in augenfälligster Weise hervorbringen.

Die Thatsache, dass während der bei so verschiedenen Temperaturen bewerkstelligten Verdampfung des Wassers in atmosphärischer Luft salpetrigsaures Ammoniak sich bildet, liess vermuthen, dass dieses Salz auch noch bei geringeren Wärmegraden, also selbst bei gewöhnlicher Temperatur entstehe, und ich denke, dass die nachstehenden Angaben über die Richtigkeit dieser Vermuthung keinen Zweifel walten lassen.

Lässt man einen mit reinstem Wasser getränkten Bogen Filtrirpapiers in einem verschlossenen oder offenen Zimmer bei gewöhnlicher Temperatur trocknen, und zieht man denselben mit verhältnissmässig wenig Wasser aus, so wird Letzteres, mit verdünnter SO_3 angesäuert, den Jodkaliumkleister in kurzer Zeit merklich stark bläuen. Selbstverständlich wird das gleiche Ergebniss mit benetzter Leinwand erhalten, welche man in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur trocknen lässt, und ich wende in der Regel dieses Mittel an, um mir rasch grössere Mengen nitrithaltigen Wassers zu verschaffen. Daher kommt es auch, dass nach meinen Untersuchungen alles gewaschene Linnenzeug: Hemden, Sack- und Tischtücher u. s. w., mit wenig Wasser ausgezogen, eine Flüssigkeit liefern, welche den angesäuerte

Jodkaliumkleister noch augenfälligst bläut und somit Nitrit enthält. Dass auch in dem Filtrirpapier Spuren dieses Salzes sich vorfinden, bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung. Eben so verständlich ist, dass (mit Wasser) angenetzter reiner Sand, den man an der Luft hat trocknen lassen, mit reinem Wasser ausgezogen eine Flüssigkeit liefert, welche den angesäuerten Jodkaliumkleister bläut.

Um sich zu überzeugen, dass die unter diesen Umständen erfolgende Nitritbildung von der Natur der Substanzen, an welchen das Wasser verdampft, z. B. also von ihrer Porosität völlig unabhängig ist, lasse man bei gewöhnlicher Temperatur Wasser auf Wasser verdunsten, und man wird finden, dass die rückständige Flüssigkeit nach einiger Zeit die Nitritreactionen augenfälligst zeigt. Hat man unter den erwähnten Umständen z. B. ein Pfund destillirten Wassers an einer vor jeder Verunreinigung schützenden Oertlichkeit bis zur Hälfte verdampfen lassen, so wird der Rest, mit SO_3 angesäuert, wenn auch nicht stark, doch noch deutlich den Jodkaliumkleister bläuen. Natürlich wächst der Nitritgehalt der Flüssigkeit mit der Menge des verdunsteten Wassers, weil in Folge fortdauernder Verdampfung immer neues Salz sich bildet und die Nitritbildung immer concentrirter wird. Lässt man daher von 100 Theilen Wasser z. B. 99 Theile freiwillig an offener Luft verdampfen, so besitzt der mit SO_3 angesäuerte Rest das Vermögen, den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen und entbindet aus dem gleichen Reste Kalihydrat nachweisbare Mengen von Ammoniak.

Wendet man bei einem solchen Versuche halihaltiges Wasser anstatt des reinen an, so werden aus den weiter oben angedeuteten Gründen die Nitritreactionen noch stärker ausfallen, und in einfachster Weise wird derselbe so angestellt, dass man mit solchem Wasser getränktes Filtrirpapier in der Luft einige Tage hängen lässt. Wird es nun mit angesäuertem Jodkaliumkleister übergossen, so färbt sich dieser auf das Tiefste blau, welche Reaction selbstverständlich von Kalinitrit herrührt. Daher kommt es auch, dass mit kalihaltigem Wasser benetztes jodkaliumhaltiges Stärkepapier, das man einige Tage in einem verschlosse-

nen Zimmer hat in der Luft hängen lassen, durch verdünnte Schwefelsäure augenblicklich auf das Tiefste gebläut wird. Leicht begreift sich auch aus den voranstehenden Angaben die Thatsache, dass kalkhaltiges Quellwasser, freiwilliger Verdunstung überlassen, unter sonst gleichen Umständen etwas nitritreicher als das reine Wasser wird.

Eine weitere hierher gehörige Thatsache ist die Nitrithaltigkeit der Oberfläche des längere Zeit in stagnirender Luft gestandenen Glases. In einer Vorrathskammer, entfernt vom Laboratorium, wo ich meine Glasgeräthschaften aufbewahre, liegen schon seit manchen Jahren Deckplatten böhmischen Kaliglases, die noch nie gebraucht worden, über einander geschichtet, und ich finde, dass vorzugsweise die matt geschliffenen Seiten derselben, wenn erst mit verdünnter SO_3 angenetzt, den Jodkaliumkleister auf das Augenfälligste bläuen. Versteht sich von selbst, dass die Platten mit verhältnissmässig wenig Wasser abgewaschen, eine Flüssigkeit liefern, die mit dem angesäuerten Jodkaliumkleister die gleiche Reaction verursacht. Anderes ungebrauchtes Glas, wie Röhren, Retorten u. s. w. verhalten sich auf eine ähnliche Weise mit dem Unterschiede jedoch, dass sie an Nitrit ärmer sind als die rauhen Seiten der besagten Deckplatten.

Dieses auf den ersten Anschein so unerklärliche Vorkommen des salpetrigsauren Kalis ist nun, wie ich glaube, eine leicht zu deutende Thatsache. Da in Folge der ohne Unterlass in der atmosphärischen Luft stattfindenden Wasserverdampfung auch unaufhörlich Ammoniaknitrit entsteht, so muss dieses Salz, wenn auch in winzigen Mengen doch überall verbreitet sein und im Laufe der Zeit mit dem Kali des Glases zunächst nachweisbare Mengen salpetrigsauren Kalis erzeugen, welches in einer stagnirenden d. h. ozonleeren Atmosphäre, gemäss meinen früheren Versuchen, sich nicht zu Nitrat oxydirt, diess aber wohl in der frei strömenden Luft thut, welche fortwährend kleine Mengen ozonisirten Sauerstoffs mit sich führt. Dadurch, dass man auf einer frisch abgewaschenen Glasplatte kalihaltiges Wasser verdampfen lässt, macht man sie in wenigen Tagen

schon ebenso nitrithaltig, als sie, sich selbst überlassen, erst in viel grösseren Zeiträumen es wird.

Auf die Frage, wie oder aus was unter den erwähnten Umständen das salpetrigsaure Ammoniak sich bilde, weiss ich keine andere Antwort zu geben als diejenige, welche schon oben angedeutet worden. Ich halte nämlich dafür, dass atmosphärischer Stickstoff mit verdampfendem Wasser unmittelbar zu diesem Salze sich vereinige, und bin der Meinung, dass diese Nitritbildung, nur auf diese und keine andere Weise denkbar sei. Gegenüber einer besseren Erklärung werde ich jedoch meine jetzige Ansicht gern fallen lassen. Möglich ist zwar, dass der atmosphärische Sauerstoff dabei eine Rolle spiele, obgleich schwer einzusehen ist, welche. Würde diess nicht der Fall sein, so müsste bei der Verdampfung des Wassers in reinem Stickgas ebenfalls Ammoniak entstehen, worüber spätere Versuche Aufklärung geben werden. Ob dieses Salz auch bei der blossen Berührung des flüssigen Wassers mit atmosphärischer Luft gebildet oder diess nicht geschehe, und die Verdampfung jener Flüssigkeit eine *Conditio sine qua non* der Nitriterzeugung sei, darüber wage ich noch nicht zu entscheiden. Thatsache ist, dass kleine Mengen Wassers, welche ich schon seit Wochen in verschlossenen Gefässen und bei merklich gleichbleibender Temperatur mit viel atmosphärischer Luft habe zusammen stehen lassen, noch kein Nitrit in sich entdecken lassen. Auch über diesen theoretisch nicht unwichtigen Punkt werden spätere Untersuchungen den wünschbaren Aufschluss gewähren.

Wenn nun obigen Angaben gemäss nicht daran zu zweifeln ist, dass unter dem Einflusse der Wärme aus Wasser und atmosphärischer Luft salpetrigsaures Ammoniak gebildet wird, so versteht es sich von selbst, dass auch bei der Verbrennung der Körper in der gewöhnlichen Atmosphäre dieses Salz entstehe, weil bei derselben alle Bedingungen für eine solche Nitriterzung erfüllt sind: Vorhandensein von Wasser, atmosphärischer Luft und Wärme.

Schon der fein beobachtende Theodor v. Saussure fand, d[illegible] [illegible] der Verbrennung des Wasserstoffs in stickgasha[illegible] [illegible]stoff ausser der salpetrigen Säure, welche

der Genfer Chemiker für Salpetersäure hielt, auch Ammoniak sich erzeuge und in einer im Jahre 1845 von mir veröffentlichten akademischen Festschrift: „Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft“ zeigte ich, dass bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe, Fette u. s. w. eine oxydirende Materie entstehe, welche unter geeigneten Umständen die Indigolösung zerstören, aus dem Jodkalium Jod abzuscheiden und noch andere Oxydationswirkungen hervorzubringen vermöge. Da ich zu jener Zeit die so empfindlichen Reagentien auf die Nitrite noch nicht gefunden hatte, welche mir jetzt zu Gebote stehen, so musste ich damals auch unentschieden lassen, ob die fragliche oxydirende Materie salpetrige Säure, was ich für möglich erklärte, oder etwas anderes sei. Heute, da wir in dieser Hinsicht so feine und zuverlässige Untersuchungsmittel besitzen, ist es leicht, die bei der besagten Verbrennung stattfindende Nitritbildung auf das Ueberzeugendste nachzuweisen, und nach meinen Erfahrungen eignet sich hierfür am besten die Holzkohle. Zu diesem Behufe bediene ich mich eines cylindrischen, aus Eisenblech verfertigten Ofens von etwa 2′ Höhe und 9″ Breite, unten mit einem Roste und mehreren Oeffnungen versehen, durch welche die äussere Luft in den Brennraum strömen kann. Das obere Ende des Ofens ist mit einem Deckel verschliessbar und etwa 2″ unterhalb desselben befindet sich ein 4″ langes und 1″ weites, wagrecht eingesetztes Rohr, durch welches der erhitzte Luftstrom austritt.

Leitet man letzteren in eine geräumige Vorlage, etwa 100 Grm. Wasser enthaltend, so wird die Flüssigkeit schon nach einer Viertelstunde so viel Ammoniaknitrat aufgenommen haben, dass sie, mit SO_3 angesäuert, den Jodkaliumkaliumkleister sofort deutlich bläut, wie auch die übrigen Reactionen dieses Salzes hervorbringt. Lässt man den erhitzten Luftstrom einige Stunden lang in die kühl gehaltene Vorlage treten, so wird das darin enthaltene Wasser mit dem besagten Ammoniaksalze so stark beladen sein, dass es die Nitritreactionen in augenfälligster Weise verursacht: tiefste Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleister, deutlichste Entbindung von Ammoniak durch Kal

hydrat u. s. w. Ich muss jedoch beifügen, dass, um ein solches Ergebniss zu erhalten, das Kohlenfeuer nicht zu heftig, d. h. der obere Theil des Ofens nicht zu stark erhitzt sein darf, weil sonst das gebildete Ammoniaknitrat wieder zum grössten Theile, wo nicht gänzlich zerstört würde. Man darf desshalb nicht mehr Kohlen auf einmal anwenden, als nöthig die Verbrennung derselben zu unterhalten und mit dem bezeichneten Umstande hängt ohne Zweifel auch die von mir beobachtete Thatsache zusammen, dass anfänglich, wo der obere Theil des Ofens noch wenig erhitzt ist, mehr Nitrit erhalten wird als später.

Um sich in einfachster Weise zu überzeugen, dass auch bei der Verbrennung der Fette, des Leuchtgases u. s. w. salpetrigsaures Ammoniak gebildet wird, hänge man ein reines, mit destillirtem Wasser getränktes Badeschwämmchen in gehöriger Entfernung über der Flamme solcher verbrennenden Materien, z. B. über den Cylinder einer gewöhnlichen Zimmerlampe auf. Hat sich das Schwämmchen nur eine Viertelstunde unter diesen Umständen befunden, so wird das aus ihm gepresste Wasser den angesäuerten Jodkaliumkleister schon auf das Deutlichste bläuen u. s. w.

Dass bei der Verbrennung des Holzes ebenfalls Ammoniaknitrit entstehe, versteht sich von selbst und es gehen in der That nicht geringe Mengen dieses Salzes durch die Schornsteine, welche den von der Verbrennung dieses Materials herrührenden Rauch abführen. Um mich hiervon zu überzeugen, liess ich einen grossen, mit destillirtem Wasser getränkten Schwamm zwölf Stunden lang in dem höheren Theile des Rauchfanges unseres Museums hängen, wo nur Holz als Brennmaterial benutzt wird; derselbe hierauf ausgepresst, lieferte eine neutrale bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche die Reactionen des Ammoniaknitrites in einem ausgezeichneten Grade hervorbrachte.

Auch bei der Verbrennung der Steinkohlen bildet sich das besagte Salz; da dieselben aber immer Schwefelkies einschliessen, so tritt dabei schweflige Säure auf, welche mit dem salpetrigsauren Ammoniak nicht zusammen bestehen kann. Es bildet sich unter diesen Umständen Schwefelsäure, welche mit dem Ammoniak verbunden durch den

Schornstein geht. Je nachdem die Steinkohlen mehr oder weniger Schwefeleisen führen, je nachdem wird auch der bei ihrer Verbrennung erzeugte Rauch entweder gar kein Ammoniaknitrit, oder davon weniger oder mehr, immer aber schwefelsaures Ammoniak enthalten. In einem Schornstein, durch welchen der Rauch eines Steinkohlenfeuers abgeführt wird, liess ich ebenfalls einen mit destillirtem Wasser getränkten Schwamm einen halben Tag lang hängen und fand, dass das aus ihm gepresste Wasser merkliche Mengen Ammoniaksulfats, aber auch noch einiges Ammoniaknitrit enthielt.

Unschwer begreift sich, dass bei der Verbrennung gewisser Körper kein salpetrigsaures Ammoniak zum Vorschein kommen kann, auch wenn das Salz dabei gebildet würde und dieser Fall eintreten muss, wenn das brennbare Element mit dem Sauerstoff eine kräftige Säure erzeugt; denn unter solchen Umständen wird die Letztere mit dem Ammoniak des gleichzeitig entstehenden Nitrites sich verbinden und aus diesem Salze die salpetrige Säure austreiben.

Einen Körper dieser Art haben wir im Phosphor, welcher bekanntlich bei seiner Verbrennung in atmosphärischer Luft zu Phosphorsäure oxydirt wird. Bildet sich nun bei der Verbrennung dieses Stoffes in wasserhaltiger atmosphärischer Luft wirklich einiges Ammoniaknitrit, so wird die unter diesen Umständen entstehende Phosphorsäure auch etwas Ammoniak enthalten müssen, und die Erfahrung lehrt, dass dem wirklich so ist. Verbrennt man je auf einmal ein kleines Stückchen Phosphor innerhalb einer grossen mit atmosphärischer Luft gefüllten Glasglocke, die auf einem mit reinem Wasser bedeckten Porcellanteller steht, und wird diese Verbrennung so oft wiederholt, bis das Wasser des Tellers stark sauer geworden, so entbindet aus dieser Flüssigkeit das Kalihydrat noch deutlich nachweisbare Mengen von Ammoniak. Rührt aber dieses an PO_5 gebundene Ammoniak von dem bei der Verbrennung aus wasserhaltiger Luft gebildeten Ammoniaknitrit her, so wird NO_3 durch die Phosphorsäure als NO_2 und NO_4 ausgeschieden werden, spurweise wenigstens in der Glocke sich verbreitend. Und dem ist auch so, wie ich aus der Thatsache

schliesse, dass ein mit Wasser benetzter Streifen Ozonpapiers, in den oberen Theil der Glocke aufgehangen, sich deutlich bläut, nachdem in derselben mehrere Male kleine Stückchen Phosphor verbrannt worden sind. Wie man aber leicht einsieht, kann auch einem Theile der unter diesen Umständen gebildeten salpetrigen Säure sein Sauerstoffgehalt von dem in Verbrennung begriffenen Phosphor entzogen werden.

Dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger atmosphärischer Luft nicht nur ammoniakhaltige Phosphorsäure (man sehe meine früheren Mittheilungen), sondern auch unzersetztes Ammoniaknitrit erhalten wird, scheint mir eine leicht erklärliche Thatsache zu sein. Indem das Wasser, welches den in langsamer Verbrennung begriffenen Phosphor benetzt, als Dampf in die umgebende Luft tritt, findet wie bei jeder in der Atmosphäre erfolgenden Wasserverdampfung die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks statt, welches Salz theils als weisser Qualm in dem Verbrennungsgefäss sich verbreitet und desshalb auch hier durch wasserhaltige Schwämme sich auffangen lässt, theils von dem den Phosphor umspülenden Wasser aufgenommen wird, um aber sofort durch die in dieser Flüssigkeit vorhandene Phosphorsäure unter Ausscheidung von NO_3 wieder zersetzt zu werden, wie diess die Thatsache beweist, dass die besagte Flüssigkeit, nachdem sie einige Zeit mit dem langsam verbrennenden Phosphor in Berührung gestanden, den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste bläut und durch Kalihydrat nachweisbare Mengen von Ammoniak aus sich entbinden lässt. Auch ist klar, dass ein Theil der bei der raschen Verbrennung des Phosphors gebildeten Ammoniaknitrites durch die hierbei entstehende Hitze wieder zerstört werden muss, welcher ungünstige Umstand bei der langsamen Verbrennung nicht obwaltet.

Bekanntlich fängt das in mancher Beziehung dem Phosphor so ähnliche Arsen an, bei einer Temperatur von 200^0 in der atmosphärischen Luft langsam zu verbrennen und im Dunkeln zu leuchten. Meine Versuche zeigen nun, dass bei dieser Verbrennung merkliche Mengen Ammoniaks

gebildet werden, wie aus folgenden Angaben erhellen wird. Hat man ein haselnussgrosses Stück Arsen so stark erhitzt, dass es zu rauchen beginnt und den bekannten knoblauchähnlichen Geruch entwickelt, so bringe man dasselbe unter eine geräumige, mit atmosphärischer Luft gefüllte Glasglocke, welche auf einen mit Wasser bedeckten Porcellanteller gestellt wird. Da nach einiger Zeit diese Verbrennung aufhört, so fache man dieselbe durch Erhitzen des Arsens immer wieder an, und hat man sie auf diese Weise einige Stunden unterhalten, so wird das nun sauer reagirende Wasser nicht nur arsenige Säure nebst einiger Arsensäure, sondern auch noch nachweisbare Mengen Ammoniaks enthalten, wie daraus erhellt, dass feuchtes Curcumapapier, in einem kleinen Fläschchen aufgehangen, in welchem das besagte Wasser mit Kalihydrat zusammengebracht worden, bald auf das Stärkste sich bräunt, um beim Trocknen wieder gelb zu werden u. s. w. NO_3 ist in dieser Flüssigkeit nicht enthalten, wie ich auch kein solches in der Verbrennungsglocke auffinden konnte, woraus wahrscheinlich wird, dass dasselbe unmittelbar nach seiner Entstehung, sei es durch das verbrennende Metall selbst oder die entstandene arsenige Säure sofort wieder zerstört werde, womit auch die Bildung der kleinen Menge von Arsensäure zusammenhängen dürfte, welche sich in der besagten Flüssigkeit vorfindet.

Selbst der Schwefel scheint keine Ausnahme von der Regel zu machen; denn ich finde in dem Wasser, über welchem derselbe in atmosphärischer Luft verbrannt worden, ausser SO_2 und kleinen Mengen SO_3 auch noch erkennbare Spuren von Ammoniak, wie ich letzteres auch spurenweise in aller englischen Schwefelsäure angetroffen, welche ich bis jetzt untersucht habe.

Wenn nun den voranstehenden Angaben gemäss bei der Verbrennung so verschiedenartiger Materien in wasserhaltiger atmosphärischer Luft salpetrigsaures Ammoniak entsteht, so wird es wohl kaum einem Zweifel unterworfen sein können, dass dieses Salz bei jeder Verbrennung, die unter den erwähnten Umständen stattfindet, erzeugt werde, wenn auch in manchen Fällen aus Nebengründen nur die

Basis desselben zum Vorschein kommt. Ich wiederhole jedoch, dass nach meinem Dafürhalten diese Nitritbildung mit der Verbrennung als solcher nichts zu thun habe und jene nur durch die Verbrennungswärme begünstigt werde.

Am Schlusse dieser Mittheilung dürfte es am Orte sein, noch einige chemische Vorgänge zu besprechen, welche mir in engster Verknüpfung mit den oben beschriebenen Thatsachen zu stehen scheinen, wie auch aus den Letzteren einige allgemeine Folgerungen zu ziehen. Vor allem dürfte die sogenannte spontane Nitrification hierher gehören, welcher Vorgang noch weit davon entfernt ist, vollständig verstanden zu sein. Die heutige Meinung der Chemiker geht bekanntlich dahin, dass die Salpetersäure der in der Natur vorkommenden Nitrate vorzugsweise aus der durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligten Oxydation des von stickstoffhaltigen organischen Materien herrührenden Ammoniaks hervorgegangen sei und der Stickstoff der Atmosphäre mit der Nitrification nichts zu thun habe.

Wenn es nun auch gewiss ist, dass aus Ammoniak salpetrige Säure und Salpetersäure entstehen und dasselbe somit zur spontanen Nitrification beitragen kann, so berechtiget die von mir ermittelte Thatsache, dass bei jeder in der atmosphärischen Luft stattfindenden Wasserverdampfung salpetrigsaures Ammoniak entsteht, zu der Annahme, dass das in dieser Weise entstandene Salz bei der freiwilligen Salpeterbildung eine grosse — wohl die Hauptrolle spiele und dieser chemische Vorgang viel häufiger und umfangsreicher sei, als man bisher geglaubt hat.

Da es wohl keine Stelle auf der Erde giebt, wo nicht fortwährend Wasser in die atmosphärische Luft verdampfte, so muss den oben erwähnten Thatsachen zufolge auch überall auf der Oberfläche der Erde salpetrigsaures Ammoniak gebildet werden, und trifft dieses Salz mit alkalischen Basen: Kali, Natron u. s. w. zusammen, so entsteht zunächst Kalinitrit*) u. s. w., welche, der fortwährend ozonhaltigen Luft ausgesetzt, allmählich in Nitrate sich verwandeln.

*) Ich finde das käufliche Kalihydrat, selbst wenn es für chemisch rein ausgegeben wird, in der Regel mit noch nachweisbaren

In unsern regenreichen Gegenden können natürlich diese Salze ihrer leichten Löslichkeit halber im Freien nicht merklich sich anhäufen, da sie nach Maassgabe ihrer Bildung immer wieder vom atmosphärischen Wasser weggewaschen werden, woher es auch kommt, dass kaum ein Quell-, Fluss-, Seewasser u. s. w. angetroffen wird, in welchem nicht Spuren eines Nitrates sich nachweisen liessen. Anders verhält es sich hiemit in tropischen Ländern, wie z. B. in einigen Theilen Ostindiens, wo Monate lang ununterbrochen trocknes Wetter herrscht und grosse Strecken eines lockern kalihaltigen Bodens sich befinden, mit welchen die rauhen Seiten der oben erwähnten aus Kaliglas bestehenden Deckplatten verglichen werden könnten. Desshalb ist es auch möglich, dass daselbst merkliche Mengen Salpeters, in der vorhin erwähnten Weise gebildet, so stark sich anhäufen, dass das Salz sich ausbeuten lässt, wie diess auch in Wirklichkeit geschieht. Versteht sich von selbst, dass unter geeigneten Umständen das bei der Wasserverdampfung gleichzeitig mit der salpetrigen Säure entstehende Ammoniak ebenfalls zur Salpeterbildung beitragen und desshalb die Säure spontan gebildeter Nitrate einen doppelten Ursprung haben kann.

Aus voranstehender Erörterung geht somit hervor, dass zur Bildung salpetersaurer Salze das Vorhandensein ammoniakerzeugender Materien keineswegs eine „Conditio sine qua non“ sei, was mit der Thatsache im Einklange steht, dass an gewissen Oertlichkeiten, wie z. B. in einigen Theilen Bengalens, beträchtliche Mengen Kalisalpeters unter Umständen entstehen, welche die Annahme: es verdanke die Säure dieses Salzes ihren Ursprung stickstoffhaltigen

---

Mengen Nitrites verunreiniget, eine Thatsache, welche ihren Grund ohne Zweifel in dem salpetrigsauren Ammoniak hat, das sich immer bei der Verdampfung der Kalilösung an der Luft bildet. Um diesen Nitritgehalt nachzuweisen, löse man das zu prüfende Kalihydrat in Wasser auf, übersäure dasselbe mit verdünnter chemisch reiner Schwefelsäure und füge einige Tropfen Jodkaliumkleister zu Sind in dem Kali auch nur Spuren von Nitrit enthalten, so wird sich das Gemisch noch deutlich bläuen, im Falle der Abwesenheit dieses Salzes aber farblos bleiben.

organischen Substanzen, nach meinem Dafürhalten unzulässig machen.

Die Frage, ob die Nitritbildung, welche bei der in atmosphärischer Luft erfolgenden Verdampfung des Wassers stattfindet, eine praktische Anwendung zum Behufe der Salpetererzeugung im Grossen gestattete, will ich vorerst noch unerörtert lassen: bei der Wichtigkeit, welche namentlich die Salpetersäure und deren Kalisalz erlangt haben und in Betracht des Umstandes, dass Wasser und Luft, diese Quellen jener Säure, nichts kosten, dürfte man aber wohl früher oder später ernsthaft daran denken, auf dem Wege der Kunst ein Salz darzustellen, dessen Erzeugung man bisher der Natur überlassen musste und auf welchem ein wesentlicher Theil der heutigen Kriegsführung beruht.

Ich kann nicht umhin, bei diesem Anlasse einer andern Thatsache zu gedenken, die bis jetzt noch ein chemisches Räthsel geblieben ist, sich aber auch nach meinem Ermessen leicht erklären lässt. Bekannt ist, dass in der Nähe von Vulkanen jeweilen Salmiak vorkommt unter Umständen, welche die Annahme ausschliessen, dass das Ammoniak dieses Salzes von organischen stickstoffhaltigen Materien abstamme, und beim letzten Ausbruch des Vesuvs hat Herr Deville an einigen Oertlichkeiten des besagten Berges wieder Chlorammonium angetroffen.

Wie ich glaube, enthalten die oben besprochenen Thatsachen den Schlüssel zum Verständnisse des Vorkommens dieses Salzes in vulkanischer Nachbarschaft. Dass an manchen Stellen des Vesuvs salzsaures Gas in merklicher Menge sich entwickelt, ist eine neuerdings wieder von dem vorhin genannten französischen Gelehrten bestätigte Thatsache; auch fehlt es im Vulkan nicht an Wasser, das dampfförmig in die Luft tritt, wesshalb unter diesen Umständen salpetrigsaures Ammoniak entstehen muss. Trifft nun mit diesem Salze gasförmige Chlorwasserstoffsäure zusammen, so bildet sich selbstverständlich der Salmiak gerade so, wie er in Papierstreifen entsteht, welche, mit salzsäurehaltigem Wasser getränkt, einige Zeit über dem Dampfe gehangen, den man in einem offenen Gefässe durch Erhitzung des Wassers entwickelt.

Eine gewiss nicht unwichtige Beziehung bietet die besprochene Nitritbildung zur Pflanzenwelt dar. Es wird von den Chemikern jetzt wohl allgemein angenommen, dass der freie Stickstoff von den Pflanzen nicht aufgenommen werden könne und dieses Element in einem bestimmten Verbindungszustand sich befinden müsse, um aneignungsfähig zu sein und wie bekannt, betrachtet man vorzugsweise das Ammoniak als eine solche Stickstoffverbindung, zu welcher Manche auch noch die an eine Basis gebundene salpetrige Säure und Salpetersäure zählen. Wenn nun dem wirklich so ist, so würde das bei der Wasserverdampfung entstehende Ammoniaknitrit durch seine Säure und Basis der Pflanze assimilirbaren Stickstoff darbieten. Da nun aus jedem lebenden Gewächs fortwährend Wasser in Berührung mit der atmosphärischen Luft verdampft, so ist dasselbe schon an und für sich ein Nitritbilder, d. h. bereitet sich selbst wenigstens einen Theil seiner Stickstoffnahrung, wozu noch kommt, dass auch der Boden, auf welchem die Pflanze steht, eine Bildungsstätte des Ammoniaksalzes ist. Ueberdiess wird ihr dasselbe auch durch das Regenwasser zugeführt, so dass es mir scheint, als ob jede Pflanze auf den bezeichneten Wegen mehr als genug aneignungsfähigen Stickstoff erhalte. Desshalb bin ich auch stark geneigt, meinem Freunde Liebig Recht zu geben, wenn er behauptet, dass das Düngen nur der mineralischen Bestandtheile halber, welche die Culturpflanzen zu ihrer möglichst vollkommenen Ausbildung bedürfen, nothwendig sei, nicht aber um dieselben auch noch mit Stickstoff zu versorgen. — Obgleich mir kein Urtheil über chemisch-physiologische Fragen zukommt, so will ich es doch wagen, eine Vermuthung über die Stickstoffnahrung der Pflanzen hier auszusprechen. Die Thatsache, dass das salpetrigsaure Ammoniak eben so leicht in Stickstoff und Wasser sich umsetzt, als es aus diesen beiden Materien gebildet wird, dürfte es wahrscheinlich machen, dass die Pflanzen den für sie nöthigen Stickstoff nur aus einer Quelle nämlich aus dem Ammoniaknitrit schöpfen, welches Salz obigen Angaben gemäss unaufhörlich auf ihnen selbst, wie auch in ihrer unmittelbaren Nähe in Folge der Wasserverdampfung erzeugt wird. Zur Umsetzung dieser Verbin-

dung in N und HO, oder was auf das Gleiche hinausläuft, zur Entziehung des Stickstoffs des Salzes, bedarf es einer Kraft geringer als diejenige, welche zur Zersetzung irgend eines andern Nitrits oder Nitrats, oder überhaupt einer stickstoffhaltigen Materie, welche bei der Ernährung der Pflanzen in Betracht kommen kann, erfordert wird. Um bildlich zu reden, haben dieselben desshalb im Ammoniaknitrite die verdaulichste Stickstoffspeise, welche ihnen geboten werden kann oder brauchen sie sich am wenigsten anzustrengen, um aus dem genannten Salze das für sie nöthige Element sich anzueignen.

Ueberdiess ist bei der vorliegenden Frage auch noch der Umstand der Berücksichtigung werth, dass nur Wasser als Rest bliebe, wenn die Pflanze dem salpetrigsauren Salze seinen Stickstoffgehalt entzöge, welches Wasser für sie völlig unschädlich oder selbst zur stofflichen Aneignung verwendbar sein würde. Es wäre somit auch in dieser Hinsicht keine andere Stickstoffverbindung mit dem Ammoniaknitrit als Stickstoffnahrung für die Pflanzenwelt vergleichbar.

Wenn es nun mit der allgemeinen Annahme der Chemiker, dass die Pflanzen ihren Kohlenstoff nur aus der Kohlensäure und keiner andern kohlenstoffhaltigen Verbindung ziehen können, seine Richtigkeit hat, und ich sollte denken, dass sich nicht viel dagegen sagen liesse, so scheint es mir schon an und für sich wahrscheinlich zu sein, dass auch bezüglich des Stickstoffs eine ähnliche Beschränkung stattfinde, d. h. es auch nur eine einzige Verbindnng gebe, welche die Pflanzen mit Stickstoff versorgen und aus den vorhin angegebenen Gründen dürfte diese Verbindung eben das Ammoniaknitrit sein. Da die Natur ihre Zwecke immer mit den einfachsten Mitteln zu erreichen weiss, so ist es auch sehr wohl möglich, dass die drei überall verbreiteten Materien: die Kohlensäure, das Wasser und das salpetrigsaure Ammoniak die einzigen Quellen sind, aus welchen die Pflanzen ihren ganzen Bedarf an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff beziehen. Wie dem aber auch sein möge, höchst wahrscheinlich ist, wo nicht gewiss, dass bei der Pflanzenernährung das Ammoniaknitrit, welches sich

in Folge der Wasserverdampfung bildet, eine wichtige Rolle spiele.

VII.

Ueber das Vorkommen des salpetrigsauren Ammoniaks in thierischen Flüssigkeiten.

Meines Wissens ist bis jetzt noch in keiner thierischen Flüssigkeit irgend ein salpetrigsaures Salz aufgefunden worden, ohne Zweifel schon desshalb, weil man kein solches darin vermuthete, aber auch noch aus dem bisherigen Mangel gehörig empfindlicher und sicherer Reagentien auf die genannten Salze.

Die Leichtigkeit, mit der, gemäss den in veranstehender Abhandlung enhaltenen Angaben, das Ammoniaknitrit aus Wasser und atmosphärischem Sauerstoff sich bildet, gab der Vermuthung Raum, dass auch im Thierkörper dieses Salz entstehen dürfte und wie die im Nachstehenden beschriebenen Thatsachen zeigen werden, verhält sich die Sache auch so.

Zunächst will ich bemerken, dass bis jetzt nur der menschliche Speichel und Nasenschleim von mir auf das besagte Ammoniaksalz geprüft worden sind und zunächst mein eigener Körper das zu diesen Versuchen nöthige Material geliefert hat.

Einige Gramme meines Speichels, mit einigen Tropfen verdünnter chemisch reiner Schwefelsäure versetzt, bläut in der Regel den Jodkaliumkleister rasch bis zur Undurchsichtigkeit tief, ich darf aber nicht unerwähnt lassen, dass zu verschiedenen Zeiten diese Reaction verschieden stark ausfällt. So weit bis jetzt meine Beobachtungen reichen, kann ich sagen, dass der des Morgens von mir ergossene Speichel am stärksten und der abendliche am schwächsten sich bläut. Natürlich habe ich auch den Speichel anderer Personen verschiedenen Alters und Geschlechts untersucht und gefunden, dass derselbe mit Bezug auf die Stärke der Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters sehr verschieden sich verhalte. Der Speichel der einen Personen brachte eine tiefe Färbung, derjenige anderer nur eine schwache

oder auch wohl gar keine Wirkung hervor, so dass es scheint, der Nitritgehalt des Speichels sei nicht nur bei verschiedenen Individuen, sondern auch zu verschiedenen Zeiten bei einer und eben derselben Person verschieden. Da bekanntlich der menschliche Speichel auch Rhodankalium enthält und angenommen wird, es sei darin die Menge dieses Salzes veränderlich, so könnte es sein, dass die besagte Verschiedenheit des Nitritgehalts nur eine scheinbare wäre; denn ich finde, dass gelöstes Rhodankalium die wässrige Jodstärke entbläut, oder was das Gleiche ist, dass der Speichel, der den angesäuerten Jodkaliumkleister für sich auf das Stärkste färbt, diess nicht mehr thut, wenn ihm vorher ein wenig Rhodankaliumlösung zugefügt worden. Möglicher Weisse könnte der Gehalt des Speichels an beiden Salzen in jedem Individuum einer Veränderung unterworfen sein und also auch der Fall eintreten, dass in diesem Secret entweder mehr oder gerade so viel Rhodankalium enthalten wäre als nöthig, die Wirkung des gleichzeitig vorhandenen Nitrits auf den angesäuerten Jodkaliumkleister aufzuheben, in welchen Fällen es den Anschein hätte, als ob gar kein Nitrit im Speichel sich vorfände.

Kaum ist nöthig ausdrücklich zu bemerken, dass ich die erwähnte Bläuung als eine Wirkung der salpetrigen Säure betrachte, welche durch die Schwefelsäure aus dem im Speichel enthaltenen Nitrit in Freiheit gesetzt wird. Was nun die Basis betrifft, an welche NO_3 in dieser Flüssigkeit gebunden ist, so kann wohl kaum daran gezweifelt werden, dass sie Ammoniak sei. Wird nämlich ein Streifen befeuchteten Curcumapapiers in einem Fläschchen aufgehangen, dessen Boden mit frischem Speichel und einem Stück Kalihydrat bedeckt ist, so wird er rasch tiefbraun gefärbt, um beim Trocknen wieder gelb zu werden, und führt man ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen in das gleiche Gefäss ein, so bilden sich in augenfälligster Weise die wohl bekannten das Ammoniak kennzeichnenden Nebel. Aehnlich dem Speichel verhält sich der Nasenschleim, welcher mit angesäuertem Jodkaliumkleister zusammengerührt, ein bald tiefgebläutes Gemeng bildet und mit Kalihydrat in Berührung gesetzt, noch nachweisbare Mengen

Ammoniak entbindet. Möglicher Weise könnte auch der Harn schon merkliche Mengen Nitrit enthalten, ohne dass er desshalb den sonst so empfindlichen Jodkaliumkleister zu bläuen vermöchte, denn nach den Beobachtungen des Hrn. Pettenkofer, welche ich vollkommen bestätigen kann, besitzt der frisch gelassene Harn in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, die wässrige Jodstärke zu entfärben. Mit andern Untersuchungen beschäftigt, habe ich nicht die Zeit gefunden, diesem Gegenstande weiter nachzugehen und darüber nur so viel ermittelt, dass mit einigem Kali versetzter Harn beim Eindampfen einen Rückstand liefert, aus welchem Schwefelsäure Dämpfe entwickelt, die den in sie gehaltenen Jodkaliumkleister noch tief bläuen und Indigopapier bleichen, welche Wirkungen wohl von salpetriger Säure herrühren könnten. Es ist aber auch möglich, dass dieselben durch einen kleinen Nitratgehalt des Urins veranlasst würden, aus welchem Salze bei Anwesenheit alkalischer Chlormetalle die Schwefelsäure freies Chlor und Untersalpetersäure entbindet. Wahrscheinlich findet sich im Schweiss ebenfalls Ammoniaknitrit vor.

Ob das Vorkommen des Ammoniaknitrits in den genannten thierischen Flüssigkeiten irgend welche physiologische Bedeutung habe, darüber steht mir kein Urtheil zu und eben so wenig darf ich mir die Beantwortung der Frage erlauben, welchen Ursprung dieses salpetrigsaure Ammoniak habe. Möglich ist, dass das genannte Salz, wie diess in so vielen andern Fällen geschieht, ganz einfach aus Wasser und atmosphärischem Stickstoffe hervorgeht, möglich, dass es in anderer Weise entsteht, obwohl ich geneigt bin, das Erstere für das Wahrscheinlichste zu halten.

Nachträgliche Angaben über die Bildung alkalischer Nitrite.

In dem voranstehenden Aufsatze „Ueber die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks u. s. w.“ ist schon erwähnt worden, dass bei der Verdampfung kalihaltigen Wassers in der atmsophärischen Luft Kalinitrit sich bilde und obwohl die Sache selbstverständlich ist, will ich nach-

träglich doch noch bemerken, dass beim Trocknen angefeuchteten Kalkhydrats oder der Kalkmilch in freier Luft salpetrigsaurer Kalk entsteht. Selbst in dem gebrannten Kalke, den man in der Luft zerfallen lässt, finden sich nachweisbare Mengen des genannten Salzes vor und zwar um so grössere, wenn auch an sich sehr klein, je länger derselbe an der freien Luft gestanden hat. Versteht sich von selbst, dass die salpetrige Säure dieses Nitrits aus dem salpetrigsauren Ammoniak herstammt, welches sich bei der Verdampfung des Wassers gebildet.

XXIV.
Ueber eine neue Säure aus dem Milchzucker.

Von
H. Hlasiwetz.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. der K. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLIII.)

In dem Milchzucker lässt sich ein Theil des Wasserstoffs durch Brom substituiren, und dieses Product liefert durch Behandlung mit Silberoxyd eine neue Säure.

Man bringt 1 Aequivalent Milchzucker mit 4 Aequivalent Brom und einer angemessenen Menge Wasser in zugeschmolzene Röhren (oder bei Darstellung grösserer Mengen in, mit einem Kautschukkork und Drath verschlossene, dickwandige Flaschen, und setzt diese der Hitze des Wasserbads aus.

Wenn das Brom verschwunden ist, und die Flüssigkeit nur mehr schwach gelb gefärbt erscheint, öffnet man vorsichtig die Gefässe, wobei etwas Bromwasserstoff, Kohlensäure und eine wie Bromäthyl riechende flüchtige Substanz entweichen, und erwärmt die Flüssigkeit in einer Schale auf freiem Feuer. Nachdem sie farblos geworden und wieder erkaltet ist, trägt man nun so lange frisch gefälltes Silberoxyd ein, bis die saure Reaction ganz verschwunden ist; dabei erwärmt sie sich von selbst nicht unbeträchtlich.

Man filtrirt den Bromsilberschlamm ab, wäscht aus, zersetzt die Lösung des zur Reduction sehr geneigten Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff, filtrit wieder, und verjagt den Schwefelwasserstoff.

Man hat nun eine noch nicht ganz reine Lösung der neuen Säure, die beim Eindampfen zu einem sauren Syrup wird, ohne zu krystallisiren.

Unter den Salzen derselben konnte bis jetzt blos eines gefunden werden, welches krystallisirt zu erhalten ist, das ist das Ammoniaksalz.

Es muss als Ausgangspunkt zur Reindarstellung der Säure und ihrer übrigen Verbindungen genommen werden.

Man versetzt die Lösung der rohen Säure mit Aetzammoniak bis zum Vorwalten desselben, und kocht bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs.

Bei passender Concentration schiessen dann nach einigen Tagen Krystalle des Salzes an.

Von den Mutterlaugen befreit und mit Kohle gereinigt, erhält man sehr schöne, oft beträchtlich grosse, harte, völlig farblose Krystalle dieser Verbindung.

Mit einem basischen Bleisalze zersetzt, liefern sie eine Bleiverbindung. Diese kann durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff wieder in freie Säure verwandelt und aus derselben durch Sättigen mit kohlensauren Oxyden oder Oxydhydraten die übrigen Salze dargestellt werden.

Das ursprünglich gebromte Product aus dem Milchzucker ist ebenfalls ein sehr saurer, farbloser, in der Wärme unter Bromwasserstoff-Entwicklung leicht zersetzlicher Syrup, dessen Reindarstellung für die Analyse vorläufig noch nicht erreicht wurde.

Die durch die Behandlung mit Silberoxyd daraus hervorgehende freie Säure ist nicht identisch mit einer der zuletzt von Bödeker aus dem Milchzucker erhaltenen, kommt in mehreren Stücken der Zuckersäure am nächsten und ist mehrbasisch wie diese.

Herr Dr. Barth ist mit der nähern Untersuchung ihrer Verhältnisse beschäftigt.

Nachschrift.

Es hat sich im Verlaufe der Untersuchung ergeben, dass die neue Säure krystallisationsfähig sei.

Sie geht ferner mit Kalk und Cadmiumoxyd krystallisirte Verbindungen ein.

XXV.
Ueber die Acetyl-Quercetinsäure.

Von
Leop. Pfaundler.

(Aus d. Sitzungsber. der K. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLIII.)

In seiner Untersuchung über den krystallisirten Bestandtheil von *Daphne mezereum* beschreibt Zwenger (dies. Journ. LXXXII, 196) das Daphnetin, einen krystallisirten Körper von der Formel $C_{19}H_{14}O_9$, ein Zersetzungsproduct des Daphnins, eines Glykosids, von Eigenschaften, die es dem Aesculetin an die Seite stellen.

Diese Verhältnisse, zusammengehalten mit der gegebenen Formel, liessen eine Beziehung zu der kürzlich beschriebenen Quercetinsäure*), dem Spaltungsproduct des Quercetins, vermuthen, die sich vielleicht durch die Formeln

$$\underset{\text{Quercetinsäure.}}{C_{17}H_{12}O_8} \qquad \underset{\text{Daphnetin.}}{C_{17}{}^{C_2H_3O}_{H_{11}}O_8} = C_{19}H_{14}O_9$$

hätte ausdrücken lassen, demzufolge das Daphnetin als ein Acetylderivat der Quercetinsäure erschiene, und es hätte sich dann erwarten lassen, dass das Daphnetin künstlich darstellbar sei.

Behandelt man in der gewöhnlichen Weise getrocknete Quercetinsäure mit Acetylchlorid in einem mit einem Kühler

*) Sitzungsberichte, Bd. 36, S. 401. — Dies. Journ. LXXVIII, 257.

versehenen Kolben im Wasserbade, so findet fast gar keine Einwirkung statt.

Die Krystalle der Säure lösen sich nicht, verursachen ein starkes Stossen der kochenden Flüssigkeit, die Salzsäureentwicklung ist sehr unbedeutend, und selbst eine stundenlange Einwirkung ändert nichts am Erfolg. Schmilzt man dagegen das Chlorid mit der Säure in Röhren ein, und erhitzt diese im Wasserbade, so ist in kurzer Zeit die Säure gelöst, und die Reaction beendigt.

Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids erhält man einen klebrigen Firniss, der mit Wasser behandelt, sich in eine weisse, flockige, harzartige Masse verwandelt. Sie wurde mit Wasser, in dem sie ganz unlöslich ist, wohl ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhielt kleine, prismatische Nadeln, die selbst im heissen Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol leicht lösen.

Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung nur unbedeutend.

Dadurch schon unterscheidet sich also der Körper vom Daphnetin. Alkalien lösen ihn mit gelber Farbe, die an der Luft in Roth übergeht; er reducirt in alkalischer Lösung Silber und Kupfersalze.

Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Die Zusammensetzung entspricht einer Biacetyl-Quercetinsäure.

0,2379 Grm. Substanz gaben 0,5134 Grm. Kohlensäure und 0,086 Grm. Wasser.

$$\text{Є}_{17} \begin{matrix} 2\text{Є}_2\text{H}_3\Theta \\ \text{H}_{10} \end{matrix} \Theta_8$$

	Berechnet.	Gefunden.
C	58,87	58,86
H	3,73	4,01

Die Mutterlaugen, aus denen die Verbindung krystallisirt war, gaben mit Eisenchlorid jene grüne Reaction, die das Daphnetin characterisirt, sehr intensiv.

Es ist darum nicht unmöglich, dass doch eine, wenigstens isomere Verbindung in kleiner Menge gebildet wurde. Sie zu isoliren, gelang nicht, und eine Wiederholung des Versuchs verbot die beschränkte Menge Material.

Der weisse, flockige Niederschlag, den Wasser in diesen Mutterlaugen erzeugt, trocknet zu einem beim Reiben elektrisch werdenden Pulver ein.

Voraussichtlich ist er, falls zwei Verbindungen gebildet wurden, ein Gemisch beider. Er wurde nur analysirt, um durch die Zahlen zu erfahren, ob diese Vermuthung gegründet sei.

In der That kamen diese einer Monacetyl-Quercetinsäure (oder dem isomeren Daphnetin) sehr nahe.

0,2384 Grm. Substanz gaben 0,5165 Grm. Kohlensäure und 0,084 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

C 59,08; H 3,91.

Zwenger fand im Mittel:

C 59,17; H 3,81.

Die acetylirten Producte der Quercetinsäure zersetzen sich in der Hitze unter Essigsäurebildung.

Löst man Quercetinsäure und Harnstoff zusammen in Wasser auf, so erhält man bei einem gewissen Verhältniss der Bestandtheile eine Verbindung beider Körper, während bei einem Ueberschuss von Harnstoff sich beim Stehen in der gelblichen Flüssigkeit allmählich ein gelbes pulvriges Zersetzungsproduct bildet.

Die erstere Harnstoffverbindung wäre vielleicht geeignet, zur Entscheidung über das Aequivalent der Quercetinsäure beizutragen; und ich werde, sobald ich wieder Material besitze, ihre Verhältnisse zu ermitteln suchen.

XXVI.
Ueber das Galbanum.

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLIII.)

Dr. Sommer hat kürzlich gefunden, dass das Galbanum, so wie mehrere andere Harze und Schleimharze ein merkwürdiges Zersetzungsproduct, das Umbelliferon, liefert, welches dem Chinon isomer ist.

Einige Beobachtungen über das Galbanum, die Herr Ph. Mag. P. Moessmer gesammelt hat, sind darum in Rücksicht auf diesen krystallisirten Körper und als Ergänzung der älteren Untersuchungen vielleicht nicht ohne Interesse.

I. Beim Destilliren des in Stücken zerschlagenen Galbanums mit Wasser aus einer Glasretorte erhält man etwa 7 p.C. eines flüchtigen Oels von dem balsamischen Galbanumgeruch, welches bei der nächsten Rectification mit Wasser völlig farblos und ziemlich lichtbrechend erscheint.

Mit Chlorcalcium getrocknet und dann für sich destillirt, zeigt es, wenn Platindraht in die Retorte gelegt wird, bei 160° C. ein sehr constantes Sieden, und geht zwischen 160 und 165° C. fast ohne Rückstand über.

Die Partie einer dritten Rectification, die zwischen 160 und 161° C. übergegangen war, wurde analysirt.

I. 0,3197 Grm. Substanz gaben 1,034 Grm. Kohlensäure und 0,3418 Grm. Wasser.

II. 0,2115 Grm. Substanz gaben 0,685 Grm. Kohlensäure und 0,2239 Grm. Wasser.

III. 0,1915 Grm. Substanz gaben 0,620 Grm. Kohlensäure und 0,202 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen nach ist das Galbanumöl mit dem Terpentinöl isomer.

	Berechnet.	I.	II.	III.
C_{10}	88,24	88,20	88,33	88,29
H_{16}	11,76	11,88	11,76	11,77

Das spec. Gew. wurde bei 9° C. zu 0,8842 gefunden. Das Mittel aus 6 Versuchen ergab in einem Cylinder von 61 Mm. Höhe eine Ablenkung des polarisirten Strahles um 11' 20° nach Rechts.

Daraus ergiebt sich die specifische Drehkraft = 0,1857.
Der Brechungsexponent des Oels ist = 1,4542.

Bei der Behandlung mit trocknem Salzsäuregas färbt sich das Oel röthlich bis purpurroth, und wird zuletzt undurchsichtig. In der Kälte scheiden sich dann nach einigen Tagen Krystalle einer Salzsäureverbindung aus, die abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt einen starken cajaputähnlichen Geruch, im Uebrigen aber so vollständig die Verhältnisse der entsprechenden, aus Terpentinöl und anderen isomeren Kohlenwasserstoffen entstehenden Salzsäureverbindungen zeigten, dass es überflüssig schien, sie noch zu analysiren. Mit verdünnter Salpetersäure übergossen und stehen gelassen, färbte sich das Oel dunkel, allein es hatte sich nach mehr als 3 Monaten keine Krystallisation eingestellt.

II. Nach dem Abdestilliren des Oels hat man in der Retorte eine harzige Masse und eine trübe Flüssigkeit, die die gummösen, schleimigen und extractiven Bestandtheile gelöst enthält und die zu einer weichen klebrigen Masse eintrocknet*). Die harzige Masse wurde mehrmals mit

*) Destillirt man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man ein trübes Destillat, welches sauer reagirt und einen fettsäureartigen, dabei schwach aromatischen Geruch besitzt. Sättigt man mit Soda, dampft, um eine Spur flüchtigen Oels zu verjagen, ein, zersetzt wieder mit Schwefelsäure und destillirt neuerdings, so lässt sich aus dem Destillat durch Sättigen mit Silberoxyd in der Hitze eine ziemliche Menge eines flockig krystallisirten weissen Silbersalzes erhalten, welches sich nach der damit vorgenommenen Analyse als metaceton-essigsaures erwies.

0,2812 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,178 Grm. Kohlensäure und 0,0635 Grm. Wasser.

0,300 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,1855 Grm. Silber.

	$C_3H_5AgO_2$. $C_2H_3AgO_2$.	Gefunden.
C	17,24	17,26
H	2,30	2,50
Ag	62,06	61,83

Kalkmilch ausgekocht. Man erhält nach dem Filtriren dunkelgelb gefärbte Lösungen, die mit Salzsäure versetzt das Harz in weisslichgelben Flocken fallen lassen, die leicht auszuwaschen sind.

Es erweicht und schmilzt schon in mässiger Wärme, löst sich in gewöhnlichem Aether völlig, in absolutem aber nicht ganz.

Die letztere Lösung ist dunkelgoldgelb, und hinterlässt beim Verdunsten das Harz als honiggelbe Masse, die nunmehr in Alkalien nicht völlig löslich ist.

Auch Schwefelkohlenstoff löst es nur theilweise, Alkohol am leichtesten. Es ist nicht möglich gewesen, es in eine krystallisirte Form oder in krystallisirte Verbindungen überzuführen. Auch nitrirte oder bromirte Verbindungen zu erhalten gelang nicht. Das durch Lösen in absolutem Aether und Wiederverdunsten des letzteren gereinigte, geschmolzene, völlig aschenlose Harz gab bei der Analyse:

0,243 Grm. Substanz gaben 0,642 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

0,264 Grm. Substanz gaben 0,6965 Grm. Kohlensäure und 0,196 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

C	72,05	71,93
H	8,00	8,24

In gewöhnlichem Aether völlig lösliches Harz von anderer Bereitung gab: C 71,60, H 8,44.

Johnston fand im Mittel von 5 Analysen:

C	73,9
H	8,4

Eine concentrirte alkoholische Lösung des Harzes mit Salzsäure gesättigt und in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 100° C. erhitzt, liefert als Zersetzungsproduct Umbelliferon. Es löst sich dasselbe bei der Behandlung des Röhreninhaltes mit Wasser, während sich eine braune Harzmasse abscheidet. Zucker wurde in der Lösung nicht gefunden.

III. Das Umbelliferon wurde schon von Zwenger und Dr. Sommer auch durch trockne Destillation des Galba-

numharzes gewonnen*). Dieses so gereinigte Harz lieferte es in beträchtlicher Menge. Das rohe Destillat ist ein grünblaues Oel von mildem aromatischen Geruch, in welchem sich (oft schon im Retortenhalse) Krystalle ansetzen. Gleichzeitig bildet sich bei der Destillation etwas Wasser. Das Oel erstarrt nach kurzer Zeit völlig zu einem Krystallbrei. Man trennt den öligen Theil von dem krystallinischen durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Filtriren durch benetzte Filter.

Aus der Lösung krystallisirt das Umbelliferon bald heraus und ist nach dem Umkrystallisiren ganz weiss und völlig rein. Es gab in Uebereinstimmung mit den von Sommer gefundenen Zahlen:

0,1549 Grm. Substanz gaben 0,3786 Grm. Kohlensäure und 0,0534 Grm. Wasser.

	$C_6H_4O_2$.	Gefunden.	Sommer (im Mittel).
C	66,67	66,65	66,60
H	3,70	3,83	3,83

Der Beschreibung des Umbelliferons, die von diesen beiden Chemikern vorliegt, ist nichts hinzuzufügen. Für die Formel desselben eine Stütze möchte ein bromirtes Derivat sein, welches auf folgende Weise erhalten wurde. In eine Lösung des Umbelliferons in schwachem Weingeist wurde so lange Brom eingetragen, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit einen Ueberschuss von Brom anzeigte. Das herausgefallene flockige Product wurde zuerst auf einem Filter vollständig mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann in einen Kolben gespült und mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol erhitzt. Der Alkohol ist gelbroth gefärbt, der Rückstand weiss, und dieser in einer neuen Menge heissem Alkohol gelöst, giebt beim Auskühlen schnell drusig verwachsene krümliche Schüppchen.

Bromumbelliferon ist in Wasser ganz unlöslich. Die Lösung mit einem Alkali bewerkstelligt, zeigt einen lichtgrünen Flächenschiller, während sich das reine Umbelliferon durch einen schön blauen auszeichnet.

*) Dies. Journ. LXXXII, 199.

I. 0,3943 Grm. Substanz gaben 0,3925 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

II. 0,2691 Grm. Substanz gaben 0,2680 Grm. Kohlensäure und 0,020 Grm. Wasser.

III. 0,2271 Grm. Substanz gaben 0,3213 Bromsilber.

	$C_9H_3BrO_3$.	I. u. III.	II.
C	27,06	27,14	27,16
H	0,75	0,95	0,82
Br	60,15	60,19	—

IV. Das bei der trocknen Destillation des gereinigten Harzes mit dem Umbelliferon zugleich übergehende Oel von blaugrüner Farbe kann man rein erhalten, wenn nach dem wiederholten Auskochen desselben mit Wasser die letzten Spuren Umbelliferon durch Behandlung mit ganz verdünnter Kalilauge weggenommen werden.

Der charakteristische blaue Schiller, den die kleinsten Mengen Umbelliferons in alkalischer Lösung noch geben, ist ein Anhaltspunkt, wie lange man das Oel so zu waschen habe.

Als er ganz verschwunden war, wurde mit etwas angesäuertem Wasser das Alkali entfernt und zuletzt lange mit reinem Wasser behandelt. Das Oel ist ziemlich dickflüssig und hat einen hohen Siedepunkt. Besser als durch Chlorcalcium entfernt man die anhängende Feuchtigkeit dadurch, dass man es in einer Retorte, die mit einem Aspirator verbunden ist, so lange auf etwa 110° C. erhitzt, als sich noch ein Beschlag von Wasser im Halse zeigt.

Es wurde dann rectificirt, die ersten und letzten Partien entfernt und die mittlere für sich aufgefangen.

Diese wurde nochmals mit eingesenktem Thermometer umdestillirt.

Man erhielt so ein prächtig blaues Oel von so rein und tief azurblauer Farbe, wie sie eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd zeigt.

Weingeist löst es mit derselben schönen Farbe.

Es lässt sich über Aetzkalk rectificiren ohne sie zu verlieren. Alkoholische Eisenchloridlösung verwandelt sie in lichtgrün. Salpetersäure färbt das Oel in der Kälte gelbroth, beim Erhitzen dunkler.

Brom verharzt es unter starker Bromwasserstoffentwickelung. In Aetzalkalien ist es ganz unlöslich und behält die Farbe.

Durch Schwefelsäure wird es braungelb.

Der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmack ebenso; dann etwas kratzend und hinterher stark bitter. In einer Kältemischung wird es sehr dickflüssig ohne aber zu erstarren.

Sein Siedpunkt liegt bei 289° C.

Als man das Oel in einer langen Glasröhre, in die ein Thermometer tauchte, kochte, beobachtete man, dass anfangs das Thermometer bis 264°, dann auf 273° C. stieg, und das Oel dabei seine blaue Farbe in eine dunkelgrüne änderte. Ebenso wurden die früher blauen Dämpfe grünlich; das Thermometer erreichte endlich 289° C. und stellte sich, während es seiner ganzen Länge nach den heissen Dämpfen ausgesetzt war, völlig ein. Bei dieser Temperatur destillirte es dann auch aus einer Retorte über, und zwar mit der schönsten blauen Farbe.

Die Analysen sind mit zwei Oelen verschiedener Bereitung ausgeführt, die beide, auch ohne zuvor länger erhitzt gewesen zu sein, bei 289—290° C. abdestillirt waren.

I. 0,2188 Grm. Substanz gaben 0,6722 Grm. Kohlensäure und 0,2066 Grm. Wasser.

II. 0,1971 Grm. Substanz gaben 0,6049 Grm. Kohlensäure und 0,1870 Grm. Wasser.

III. 0,2550 Grm. Substanz gaben 0,7820 Grm. Kohlensäure und 0,2375 Grm. Wasser.

IV. 0,2398 Grm. Substanz gaben 0,7373 Grm. Kohlensäure und 0,2223 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	83,78	83,70	83,63	83,85
H	10,49	10,57	10,35	10,30

Die einfachste diesen Zahlen entsprechende Formel ist $C_{20}H_{15}O$ oder $C_{20}H_{30}O$, welche verlangt:

C	83,91
H	10,49
O	5,60

Dafür, dass die Formel dieses Oels C_{20} oder ein Multiplum davon enthält, scheint zu sprechen, dass durch Behandlung desselben mit Kalium oder Natrium ein farbloses Oel erhalten wird, dessen Analysen auf die Formel $C_{20}H_{30}$ passen.

Die Operation wurde in einer aufrechtstehenden Retorte vorgenommen und das Kochen mit dem Metall so lange unterhalten, bis die Farbe des Destillats ganz verschwunden war.

Der Retorteninhalt wird gelbbraun, das abdestillirende Oel ist farblos, besitzt einen schwachen kräuterartigen Geruch und einen milden gar nicht brennenden Geschmack.

Es siedet ziemlich constant bei 254° C. und löst sich in absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether.

Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht verändert.

Brom wirkt heftig ein.

I. 0,190 Grm. Substanz gaben 0,6176 Grm. Kohlensäure und 0,1938 Grm. Wasser.

II. 0,2738 Grm. Substanz gaben 0,8918 Grm. Kohlensäure und 0,2745 Grm. Wasser.

	Berechnet.	I.	II.
C_{20}	88,88	88,65	88,83
H_{30}	11,12	11,33	11,14

Die Formeln $C_{20}H_{30}O$ für das blaue Oel und $C_{20}H_{30}$ für den Kohlenwasserstoff drücken die einfache Beziehung der beiden Körper zu einander aus, welche die eines Alkohols zu seinem Hydrür ist.

Zwischen diesen beiden steht das Product der Behandlung des blauen Oels mit wasserfreier Phosphorsäure.

Beim Erwärmen damit entfärbt es sich ziemlich schnell, und beim Destilliren erhält man ein gelbliches Oel mit einem schwach bläulichen Schiller. Nach dem Rectificiren siedet es bei 250—253° C. Der Geruch ist wenig verschieden von dem mit Kalium behandelten Oel.

I. 0,3514 Grm. Substanz gaben 1,1195 Grm. Kohlensäure und 0,3401 Grm. Wasser.

II. 0,2589 Grm. Substanz gaben 0,8235 Grm. Kohlensäure und 0,2514 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

C	86,88	86,75
H	10,75	10,78

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\C_{20}H_{29}\end{matrix}\right\}O$ verlangt $\left.\begin{matrix}C\ 86,66\\H\ 10,47\end{matrix}\right\}$.

Somit wäre dieses Oel gegenüber dem blauen im Verhältniss eines Aethers zum Alkohol:

$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\H\end{matrix}\right\}O$ blaues Oel.

$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\C_{20}H_{29}\end{matrix}\right\}O$ Product der Phosphorsäurebehandlung.

$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\H\end{matrix}\right\}$ Product der Behandlung mit Natrium.

Man kennt bis jetzt ausser dem Chamillenöl wenig Oele von so eigenthümlicher blauer Farbe wie die des Galbanumöls. Das Chamillenöl, im Geruch und den übrigen Eigenschaften dem Galbanumöl sehr ähnlich, besteht nach Bornträger aus*):

C	79,8	79,8	79,5	78,2
H	10,0	10,6	10,8	—

und es ist immerhin zu beachten, dass diese Zahlen sich der Formel $C_{20}H_{32}O_2$, die sich von der des blauen Galbanumöls um H_2O unterscheidet, nähern.

Sie verlangt: C 78,9, H 10,5.

Es treten ausser dem Umbelliferon, dem blauen Oel und einer kleinen Menge Wasser keine wesentlichen Producte bei der Zersetzung des gereinigten Galbanumharzes durch Hitze auf.

Einen Schluss aus diesen Zersetzungsproducten auf die Zusammensetzung des Harzes selbst zu ziehen, kann natürlich nur einen ungefähren Werth haben, da dieses keine brauchbaren Verbindungen eingeht, oder in eine Form zu bringen wäre, die eine so ermittelte Formel controliren könnte. Man hätte aber annäherungsweise vielleicht:

*) Annalen, XLIX, 273.

$$\underset{\text{Harz.}}{C_{26}H_{36}O_5} = \underset{\text{Blaues Oel.}}{C_{20}H_{30}O_2} + \underset{\text{Umbelliferon.}}{C_6H_4O_2} + H_2O.$$

	Berechnet.	Gefunden.		Johnston.
C_{26}	72,8	72,0	71,9	73,9
H_{36}	8,4	8,0	8,2	8,4
O_5	18,8			
	100,0			

Setzt man in dem Harz einen kleinen Ueberschuss von Sauerstoff voraus, so würden die Zahlen ziemlich genau mit dieser Formel stimmen.

XXVII.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Amylalkohol.

Von

Dr. Ludwig Barth.

(Aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 43.)

Liesse sich aus dem Amylalkohol $C_5H_{12}O$ durch Chlorung das Product $C_5H_8Cl_2O$ darstellen, so wäre es möglich, dass durch Behandlung desselben mit einem basischen Oxyd nach der Gleichung:

$$C_5H_8Cl_2O + M_2O = C_5H_8O_2 + M_2Cl_2$$

Angelicasäure entstünde, und es wäre damit ein Weg gefunden, allgemein aus der Reihe des Aethyls in die des Acryls zu gelangen.

Versuche, in dieser Richtung unternommen, bestätigen zwar diese Vermuthung nicht, führten aber doch zu einigen Thatsachen, die vielleicht der Mittheilung werth sind.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Amylalkohol machte vor längerer Zeit schon Cahours die folgenden Angaben:

„Leitet man Chlorgas einige Stunden durch ungefähr 30 Grm. Fuselöl, so erfolgt die Absorption anfangs unter

Bildung von viel Salzsäure, Bräunung und Erhitzung bis zum Kochen, so dass man von aussen abkühlen muss; später langsam, und ist durch gelindes Erwärmen zu unterstützen bis das Chlor nicht mehr einwirkt."

„Das gebildete braune Oel wird wiederholt mit Wasser gewaschen, welches kohlensaures Natron enthält, dann über Chlorcalcium gestellt und 2—3 Mal rectificirt."

„So erhält man ein blassgelbes Oel, schwerer als Wasser, gegen 180° siedend, dessen Dunst beim Einathmen Husten erregt, und welches erst geschmacklos ist, dann sehr scharf schmeckt."

„Die frisch bereitete weingeistige Lösung fällt nicht die Silberlösung, aber beim Stehen wird sie sauer und fällt das Silber."

„Das „Chloramylal" löst sich nicht in Wasser und alkoholischen Flüssigkeiten, aber in Weingeist und Aether."

	Berechnet.	Gefunden.
C_{10}	43,60	44,23
Cl $1\frac{1}{2}$	38,59	38,38
H $8\frac{1}{2}$	6,18	6,05
O_2	11,63	11,34

„Wahrscheinlich war die Wirkung des Chlors noch nicht vollständig." (Cahours)*).

Berücksichtigt man die Wirkung des Chlors auf den Aethylalkohol, die eine sehr complicirte ist, in Folge deren Chloräthyl, Aldehyd, Essigäther, Chloral u. s. w. gebildet werden, eine Wirkung, die zudem noch ein geringer Wassergehalt in der Art und Menge der Producte abändern kann, so ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass die Reaction beim Amylalkohol so einfach verlaufe, wie sie durch das Product von Cahours (angenommen es wäre im reinen Zustande $\mathrm{C_5H_8Cl_2O}$) angedeutet zu werden scheint.

In der That liess sich nicht beobachten, dass sich der Process der Chlorung bei der Bildung dieses Products irgend wie charakteristisch abgrenzte, so dass man ein Stadium angeben und festhalten könnte, wo die Chlorung vornehmlich diesen Erfolg gehabt hätte; im Gegentheil ver-

*) Gmelin's Handbuch, V, p. 571.

läuft sie so wenig unterschieden, dass es kaum gelingt, die Zwischenglieder rein abzuscheiden. Eher haben noch die Endglieder einige Constanz der Zusammensetzung.

Der Verlauf der Erscheinung, als genau nach Cahours' Angaben verfahren wurde, war folgender:

Die Flüssigkeit wurde zuerst gelb, entfärbte sich aber bald darauf wieder, und unter fortwährender Salzsäureentwickelung destillirte in eine angebrachte gekühlte Vorlage eine dünne gelbliche Flüssigkeit, die, nach der später damit vorgenommenen Reinigung, die Eigenschaften des Amylchlorürs zeigte.

Die Temperatur der Flüssigkeit stieg bis 85° C., wo sie lange Zeit constant blieb. Besonders in dieser Periode hatte die Bildung von Chloramyl Statt. Sie erreichte später 90°.

Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden des Einleitens wurde die Flüssigkeit trübe, wie es schien, von gebildetem Wasser; ihr Volum, das sich anfang vergrössert hatte, nahm wieder ab und sie wurde wieder gelb gefärbt.

Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde war die Temperatur auf 40° gesunken.

Von dort an wurde das Gefäss in ein Wasserbad gebracht und das Wasser allmählich bis nahe zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbte und entfärbte sich im Laufe der Operation noch einmal.

Nach 3 Stunden wurde das Einleiten unterbrochen, und das Product so gereinigt, wie Cahours es that. Bei dem Rectificiren der mit Soda gewaschenen und dann getrockneten Flüssigkeit entwich wieder Salzsäure, und die Temperatur stieg höher als 200°.

Die Partie, die zwischen 180—200° destillirte, wurde analysirt. Sie hatte einen gewürzhaften, dabei etwas stechenden Geruch und röthete das Lakmuspapier.

0,311 Grm. Substanz gaben 0,555 Grm. Kohlensäure und 0,210 Grm. Wasser.

0,3159 Grm. Substanz gaben 0,424 Grm. Chlorsilber.

Das Oel mag in reinem Zustande der Formel C_5H_9ClO entsprechen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	49,79	48,67
H	7,46	7,50
Cl	29,46	33,10

Die Chlorung war also weniger weit gegangen als bei dem Versuche von Cahours, dessen Zahlen ungefähr sich durch $\text{Є}_5H_{8,5}Cl_{1,5}\text{Θ}$, oder vielleicht $\begin{cases}\text{Є}_5H_8Cl_2\text{Θ}\\ \text{Є}_5H_9Cl\text{Θ}\end{cases}$ ausdrücken lassen.

Setzt man aber, wie es hierauf geschah, die Chlorung weiter fort, so ist es bei dem Mangel jeder charakteristischen Erscheinung und der immer gleichen Salzsäureentwickelung mehr oder minder zufällig, wenn man ein Product von constanter Zusammensetzung erhält.

So wurde noch das Product einer 7 stündigen Chlorung in der angegebenen Weise hergestellt, ebenso das einer 12 stündigen.

Es ist zu erwähnen, dass, je länger die Substanz gechlort ist, sie bei dem nachherigen Destilliren unter heftiger Säureentwickelung eine um so kleinere Ausbeute an Rectificat liefert, während sich der Rückstand in der Retorte immer mehr zersetzt und schwarz und kohlig wird.

Wenn, wie es wahrscheinlich ist, man es hier mit Gemischen zu thun hat, so ist es schwer, diese durch Destillation zu trennen. Das Sieden beginnt oft schon unter 100°, und die Temperatur steigt, ohne constant zu werden, bis gegen 250°. Bei jeder Rectification entweicht Salzsäure und bleibt ein schwarzer, kohliger Rückstand in der Retorte.

Der Geruch dieser Oele verändert sich nach der Dauer der Chlorung: anfangs eigenthümlich aromatisch, wie er manchen Amylverbindungen eigen ist, wird er in den höher gechlorten Producten terpentinartig.

Da inzwischen der Körper $\text{Є}_5H_8Cl_2\text{Θ}$ in diesen Gemischen doch wohl einen wesentlichen Bestandtheil ausmachen konnte, so wurde versucht, die Ueberführung desselben in $\text{Є}_5H_8\text{Θ}_2$ in der eingangs angedeuteten Weise zu bewerkstelligen, in der Hoffnung, dass, fände sich Angelicasäure unter den Zersetzungsproducten, sie sich durch ihre

Krystallisationsfähigkeit und die Eigenschaften ihrer Salze würde erkennen lassen.

Das verwendete Oel war das Product einer 7—8 stündigen Chlorung und hatte folgende Zusammensetzung:

0,3884 Grm. Substanz gaben 0,530 Grm. Kohlensäure und 0,193 Grm. Wasser.

0,2074 Grm. Substanz gaben 0,417 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

C	37,22
H	5,52
Cl	49,73

es bestand demnach wohl zum grössten Theile aus $C_5H_8Cl_2O$, denn dieses verlangt:

C	38,71
H	5,16
Cl	45,80

Als dieses Oel in eine concentrirte alkoholische Kalilösung eingetröpfelt wurde, zersetzte es sich unter starker Erhitzung und sofortiger Ausscheidung von Chlorkalium.

Nachdem ein Ueberschuss von Kali hinzugethan und noch eine Zeit lang in der Hitze digerirt war, wurde die braun gewordene Flüssigkeit von dem Chlorkalium getrennt und der Alkohol abgezogen*). Der Rest wurde mit Wasser vermischt und mit Schwefelsäure gesättigt. Von einer kleinen Menge eines ausgeschiedenen, etwas gefärbten, noch chlorhaltigen und der Zersetzung entgangenen Oeles wurde abgegossen und wieder destillirt.

Das Destillat hatte einen Mischgeruch, der zugleich an Amylverbindungen und an Fettsäure erinnerte, und reagirte stark sauer. Es enthielt niemals (die Operation wurde mehrmals ausgeführt) Krystalle.

Es wurde nochmals mit kohlensaurem Natron gesättigt, die Lösung eingedampft, wobei sich die kleine Menge des nicht sauren Oels verflüchtigte, dann wieder mit Schwefelsäure zersetzt und nochmals destillirt.

Auch dieses concentrirte Destillat enthielt keine Krys-

*) Dieses alkoholische Destillat trübte sich mit Wasser milchig, allein es war nicht möglich, so viel davon zu sammeln, dass es hätte untersucht werden können.

talle und besass weniger einen aromatischen als einen schweissartigen Geruch. — Als es in der Wärme mit frisch gefälltem Silberoxyd bis zum Verschwinden der Reaction gesättigt und heiss filtrirt war, fiel sogleich eine flockige Krystallisation eines Silbersalzes heraus, die aber so schnell sich schwärzte, dass die Gegenwart einer Spur eines aldehydartigen Körpers hätte vermuthet werden können.

Sie musste nach dem Abtropfen umkrystallisirt werden, um den reducirten Antheil Silber zu entfernen. Hierauf erschien das Salz weiss und wurde am Licht und beim Trocknen nur unbedeutend gefärbt.

Der Analyse nach konnte es nur valeriansaures Silberoxyd sein, dessen übrige Eigenschaften es auch zeigte:

0,2283 Grm. Substanz gaben 0,2421 Grm. Kohlensäure und 0,0917 Grm. Wasser.

0,2364 Grm. Substanz gaben 0,122 Grm. Silber.

0,4601 Grm. Substanz gaben 0,2376 Grm. Silber.

	$C_5H_9AgO_2$.	Gefunden.	
C	28,71	28,92	—
H	4,31	4,46	—
Ag	61,67	51,61	51,64

Nicht so leicht rein zu erhalten war das Barytsalz; die mit kohlensaurem Baryt gesättigte Lösung der freien Säure gab zuletzt dickliche Laugen, in denen sich allerdings Krystalle bildeten, die aber von der Mutterlauge kaum zu trennen waren.

Da von den angelicasauren Salzen der alkalischen Erden angegeben ist, dass sie sehr zerfliesslich und schwer zu krystallisiren sind, da zudem ihre Zusammensetzung der der valeriansauren ziemlich nahe kommt, so blieb als Erkennungsmerkmal noch die Krystallisationsfähigkeit der einen, und der ölige Zustand der anderen Säure.

Concentrirte Lösungen der Salze mit einer passenden Säure zersetzt lieferten aber allemal nur ein Oel von den Eigenschaften der Valeriansäure. Niemals wurden, auch in der Kälte oder beim freiwilligen Verdunsten, Krystalle bemerkt. Ergiebt sich zunächst aus diesen Versuchen, dass durch die Einwirkung des Chlors auf den Amylalkohol hauptsächlich Producte gebildet werden, die nicht von dem

mechanischen Typus C_5H_{14}, dem der Amylalkohol selber angehört, sondern solche, die von C_5H_{12} stammen, wie

$$C_5H_9ClO$$
$$C_5H_{8,5}Cl_{1,5}O$$
$$C_5H_8Cl_2O,$$

und dass dieses letztere (dessen Entstehung die Gleichung:

$$2C_5H_{12}O + 6Cl = C_5H_8Cl_2O + C_5H_{11}Cl + 3HCl + H_2O$$

ausdrückt) nicht durch eine einfache Substitution von Chlor durch Sauerstoff in Angelicasäure überführbar ist, so konnte es noch Interesse haben, das Product der weiteren Chlorung zu untersuchen.

Es hat sich gezeigt, dass, um die Einwirkung des Chlors bis zum Aufhören der Salzsäureentwickung fortzusetzen, bei Anwendung einiger Unzen Amylalkohol eine 8—10 tägige Behandlung nöthig ist. Die Reaction wurde dabei durch Erwärmen im Wasserbade befördert. (Nachdem die Chlorung einige Tage gedauert hatte, wurden im Halse der aufrechtstehenden Retorte Krystalle bemerkt, die aber ihrer kleinen Menge wegen nicht gesammelt werden konnten und später wieder verschwanden.)

Das Product war endlich syrupdick geworden, klar, schwach gelblich, und nachdem es einige Wochen unter der Luftpumpe über Kalk gestanden war, von kampferähnlichem Geruch und brennendem Geschmack.

Eine andere Partie, die statt in eine Retorte, in einen grossen Ballon gebracht worden war, und darin, dem Licht ausgesetzt, so lange mit erneuerten Chlormengen behandelt wurde, als sich diese noch in Salzsäure verwandelten, war, obwohl stets getrocknetes Chlor angewendet worden war, trübe geworden von gebildetem Wasser, eine in der Kälte zähe salbenartige Masse, von Geruch der vorigen. Die sehr lange in dünnen Schichten über Kalk im Vacuo getrocknete und von anhängender Salzsäure befreite Substanz gab bei der Analyse:

0,555 Grm. Substanz gaben 0,500 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. Wasser.

0,337 Grm. Substanz gaben 0,958 Grm. Chlorsilber.

0,573 Grm. Substanz gaben 1,6145 Grm. Chlorsilber (von anderer Bereitung).

0,4533 Grm. Substanz gaben 1,3186 Grm. Chlorsilber (dritte Bereitung).

In 100 Theilen:

C	24,57		
H	2,56		
Cl	70,32	69,70	71,96

Die Substanzen enthielten also noch eine kleine Menge Sauerstoff. Auf eine weitere Reinigung derselben musste bei ihrer physikalischen Beschaffenheit verzichtet werden. Allein die Zahlen nähern sich doch der in diesem Falle sehr wahrscheinlichen Formel $C_5H_7Cl_5$:

	Berechnet.	Gefunden.	
C	24,39	24,57	
H	2,86	2,56	
Cl	72,59	70,32	71,96

und es ist kaum zu zweifeln, dass der Körper ein intermediäres Glied unter den Chlorsubstitutionsproducten des Amylchlorürs darstellt.

Bauer hat kürzlich durch Chlorung des Amylhydrürs ein anderes Glied dieser Reihe von der Formel $C_5H_8Cl_4$ erhalten *).

Schon vordem kannte man das achtfach-gechlorte Product, und diesen beiden ist das hier erhaltene seinen Eigenschaften nach auch sehr ähnlich.

So hat man demnach:

$$C_5H_{11}Cl.$$
$$C_5H_8Cl_4.$$
$$C_5H_7Cl_5.$$
$$C_5H_4Cl_9.$$

Diese Reihe noch weiter bis zum Endglied C_5Cl_{12} zu ergänzen, lag vorläufig nicht im Plane dieser Versuche; es ist aber nach dem Mitgetheilten nicht zu zweifeln, dass die Chlorung des Amyl*alkohols* zu denselben Körpern führt, wie die des Amyl*hydrürs* oder Amyl*chlorürs*. Man kann einen weiteren Beweis für die Natur des eben beschriebenen Körpers in einem Zersetzungsproduct finden, welches er parallel mit dem von Bauer aus $C_5H_8Cl_4$ durch Zersetzung mit Kalihydrat erhaltenen $C_5H_7Cl_3$ liefert.

*) Dies. Journ. LXXXIII, 376.

Unterwirft man den Körper $C_5H_7Cl_5$ der Destillation mit einem Ueberschuss von Kalk, so erhält man, während eine gewisse Menge uncondensirbarer Gase entweicht und sich der Inhalt der Retorte etwas schwärzt, ein dünnflüssiges, zunächst bräunlich gefärbtes Oel von aromatischem, an Terpentinöl erinnerndem Geruch, welches wiederholt über Kalk rectificirt farblos wird, und nach dem Trocknen über Chlorcalcium erst über 200° siedet.

Es hat einen anfangs brennenden, dann anhaltend süssen Geschmack, wird beim längeren Stehen allmählich dunkler, sauer reagirend, und riecht dann etwas nach Salzsäure. Es lässt sich mit Kalium nur theilweise entchloren und wird dabei braun und harzig.

I. 0,3581 Grm. Substanz gaben 0,384 Grm. Kohlensäure und 0,102 Grm. Wasser.

II. 0,3648 Grm. Substanz gaben 0,391 Grm. Kohlensäure und 0,0998 Grm. Wassen Wasser.

III. 0,3652 Grm. Substanz gaben 1,013 Grm. Chlorsilber.

Die Formel $C_5H_6Cl_4$ verlangt:

	Berechnet.	I.	II.	III.
C	28,84	29,24	29,23	—
H	2,88	3,16	3,03	—
Cl	68,28	—	—	68,62

Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab:

Temperatur der Luft 16° C.
Barometerstand 706 Mm.
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen 243° C.
Gewichtszunahme des Ballons 0,9705 Grm.
Capacität des Ballons 280 C.C.
Rückständige Luft nach dem Eindringen des Quecksilbers 12 C.C.

$C_5H_6Cl_4$. Berechnet.	Gefunden.
7,19	7,12

Demnach hätte man die Reactionen:

$$C_5H_8Cl_4 + KHO = C_5H_7Cl_3 + KCl + H_2O \text{ (Bauer).}$$

$$C_5H_7Cl_5 + CaHO = C_5H_6Cl_4 + CaCl + H_2O.$$

Inzwischen ist der letztere Ausdruck nur ein ungefährer, und die Zersetzung verläuft gewiss nicht so einfach.

Es entweicht viel uncondensirbares Gas, die Masse schwärzt sich von ausgeschiedener Kohle, und die Ausbeute an Destillat ist verhältnissmässig klein.

Es könnte sich der Vorgang so gestalten:

$$2C_5H_7Cl_5 = C_5H_6Cl_4 + CH_2 + 6HCl + 4C.$$

Für die Bildung von $C_5H_7Cl_5$ aus dem Amylalkohol liesse sich mit Uebergehung der einzelnen Phasen, die der Process hat, annehmen:

$$C_5H_{12}O + 8Cl = C_5H_7Cl_5 + 3HCl + H_2O.$$

XXVIII.

Darstellung und Trennung der Aethylbasen von einander.

Die Methode von Juncadella (s. dies. Journ. LXXVII, 30) zur Darstellung der Aethylbasen hat Carey Lea als die empfehlenswertheste gefunden (Sillim. Amer. Journ. (2.) XXXII. No. 94. p. 25), wenn man sie auf folgende Weise vereinfacht:

Das Gewicht gleicher Volumina salpetersauren Aethers und starken Alkohols wird mit einem gleichen Volum starken wässrigen Ammoniaks vermischt und in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden im Wasserbade bei 100° erhalten. Obwohl der salpetersaure Aether sich anfangs ausscheidet, so wird er doch völlig zersetzt. Die Flüssigkeit enthält das Gemenge von wahrscheinlich allen vier Aethylbasen, von denen das Aethyl-, Biäthyl- und Triäthylamin auf folgende Art leicht von einander zu trennen sind (ib. p. 26).

Zuerst behandelt man die Lösung mit Schwefelsäure, um alles in Sulfate zu verwandeln und dampft bei etwa 120° C. zur Trockne, zieht mit absolutem Alkohol aus, dampft den Auszug wieder zur Trockne bei 120° und zieht wieder mit Alkohol aus. Auf diese Weise entfernt man das Ammoniak am besten.

Dann zersetzt man die Sulfate der Aethylbasen mit Aetzkali und sättigt das Destillat mit krystallisirter Pikrinsäure, so jedoch, dass die Lösung nicht zu concentrirt wird und lässt die heisse Lösung krystallisiren. Beim Erkalten scheidet sich zuerst pikrinsaures Triäthylamin, das schwerlöslichste Salz der drei Basen aus. Hierauf erhält man aus der Mutterlauge das pikrinsaure Aethylamin und zuletzt trennt sich die Mutterlauge in einen leichteren und schwereren braunen Theil, welcher letztere am besten in Aether aufgenommen wird und beim freiwilligen Verdunsten Krystalle des pikrinsauren Biäthylamins giebt. Die Löslichkeit des pikrinsauren Aethylamins steht mitten inne zwischen der des pikrinsauren Tri- und Biäthylamins, und auf keine Weise soll man diese Basen leichter als auf die angegebene von einander trennen können. Der Verf. hat die betreffenden Krystallanschüsse in Chloride und Doppelsalze mit Platinchlorid übergeführt und durch Analyse die ungewöhnliche Reinheit der nur einmal umkrystallisirten Salze bestätigt.

Die Eigenschaften der Pikrate sind folgende:

Pikrinsaures Triäthylamin bildet zarte gelbe Nadeln, welche in mässiger Hitze schmelzen, sich röthen, dann schwärzen, dann aufkochen und Feuer fangen, Kohle hinterlassend. Sie lösen sich spärlich in kaltem Wasser und Weingeist, reichlich in heissem.

Pikrinsaures Aethylamin scheidet sich aus dem Gemisch der anwesenden Salze in Gruppen kurzer Prismen auf dem Boden des Gefässes aus. Umkrystallisirt bildet es lange gelbe abgeplattete Prismen und Blätter. Er ist ungefähr so löslich wie das pikrinsaure Ammoniak und gleicht diesem auch äusserlich.

Pikrinsaures Biäthylamin schiesst in strahligen braungelben Massen, bisweilen in monoklinen Prismen an, die sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether lösen, ohne deliquescent zu sein.

Die relativen Mengen, in denen die drei Basen in der Flüssigkeit, worin das salpetersaure Aethyl umgewandelt wurde, sich vorfinden, sind etwa 10 p.C. Triäthyl-

amin, 30—40 p.C. Biäthylamin und 50—60 p.C. Aethylamin.

Der zu den vorgenannten Versuchen erforderliche *salpetersaure Aether* wird bekanntlich nach Millon's Verfahren gewonnen. Aber man darf nicht zu wenig Harnstoff dabei anwenden, sonst verunglückt die Operation meistentheils. Der Verf. empfiehlt (Sillim. Amer. Journ. (2.) XXXII. No. 95. p. 177) vier bis fünf Mal so viel Harnstoff anzuwenden als Kolbe angiebt (auf 150 Grm. des Gemisches von Alkohol und Salpetersäure 2 Grm.), also etwa 10 Grm. Dann könne man auch ohne Besorgniss 400—500 Grm. des Gemisches, selbst noch mehr, der Destillation unterwerfen und der Verbrauch des reichlicher zugesetzten Harnstoffs sei so sparsam, dass man zu dem bis auf $\frac{1}{6}$ abdestillirten Retorteninhalt frische Säure und Alkohol hinzugeben und von Neuem destilliren könne, ohne mehr als eine Kleinigkeit Harnstoff als Ersatz hinzuzufügen.

Das zur Bereitung des Harnstoffs dienende cyansaure Kali gewinnt der Verf. durch Schmelzen von 850 Grm. gerösteten Blutlaugensalzes mit 318 Grm. scharf getrockneten kohlensauren Kalis im eisernen Tiegel und allmählichen Zusatz von 1900 Grm. rothen Bleioxyds. Die Masse wird dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde im Fluss erhalten, so dass die ganze Operation etwa 4 Stunden dauert.

XXIX.
Ueber Brom- und Chloranilin.

Die bekannte Verschiedenheit zwischen den Eigenschaften desjenigen Nitranilins, welches durch Reduction des Binitrobenzols entsteht, und dessen, welches Arppe aus dem Pyrotartonitranils gewann (s. dies. Journ. LXIII, 86), hat C. T. Mills (Philos. Mag. (4.) XXII. No. 144. p. 73) veranlasst, auch die auf verschiedene Weisen dargestellten Brom- und Chloraniline in Rücksicht auf etwa ab-

weichende Eigenschaften zu untersuchen. In einer Anmerkung zu der Mittheilung Mills's über das Resultat seiner Versuche bemerkt A. W. Hofmann, dass er sich von der Verschiedenheit der beiden Nitraniline, von denen er das Arppe's mit β-, das andere mit α-Nitranilin bezeichnet, zur Genüge überzeugt und eine Methode aufgefunden habe, die auf einfachere Weise als nach Arppe's Verfahren das β-Nitranilin liefert. Wenn nämlich Acetylanilin, $\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_3O_2 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$, mit kalter rauchender Salpetersäure behandelt wird, so entsteht ein schwerlösliches krystallinisches Nitroproduct, $\left.\begin{matrix} C_{12}(H_4NO_4) \\ C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, welches bei Destillation mit Kalihydrat völlig gut charakterisirtes β-Nitranilin liefert. Eine ganz ähnliche Erscheinung hat Hofmann früher beim Binitromelanilin beobachtet. Wird diess letztere aus Melanilin durch Salpetersäure bereitet, so hat es wesentlich andere Eigenschaften, als wenn es aus α-Nitranilin durch Chlorcyan dargestellt wird, und ebenso erhält man durch Destillation dieser beiden Binitromelaniline mit Kali auch wieder die beiden Nitraniline, aus ersterem das β, aus letzterem das α.

Bisher hat man Brom- und Chloranilin nur durch Einwirkung von Kalihydrat auf Brom- und Chlorisatin dargestellt. Mills hat daher behufs einer anderen Gewinnungsweise den Weg Hofmann's (s. oben) eingeschlagen und Acetylanilin der Einwirkung des Broms und Chlors unterworfen, um aus den Producten die entsprechenden Aniline zu erhalten.

Kalte wässrige Lösung von Acetylanilin wird bei allmählichem Zusatz von Brom gelb und liefert eine in kaltem Wasser schwer lösliche krystallinische Verbindung, die hauptsächlich aus Monobromacetylanilin besteht, aber auch stets etwas zweifach-gebromtes Product beigemischt enthält, welches sich auf keine Weise trennen lässt. Mit Kalilauge destillirt giebt es nadelförmige Krystalle im Destillat, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt alle Eigenschaften

des sonst bekannten Bromanilins besitzen, auch mit Platinchlorid das goldgelbe schöne Doppelsalz liefern. Nur scheint es, als ob dieses Bromanilin nicht so leicht auch in Oktaëdern, wie das aus Bromisatin dergestellte, krystallisire, sondern vorzugsweise in Nadeln. Der Verf. ist daher unentschieden, ob er in ihm eine verschiedene isomere Substanz annehmen soll. Dagegen hat P. Griess auf einem anderen Wege die Verschiedenheit dieser beiden Körper dargethan (s. unten).

Die Einwirkung des Chlors auf Acetylanilin findet unter denselben Erscheinungen statt, wie die des Broms. Die ausgeschiedenen Krystalle sind fast völlig reines Chloracetylanilin und geben bei der Destillation mit Kali Chloranilin, welches in nichts von dem aus dem Chlorisatin dargestellten sich ausscheidet.

Griess (Philos. Mag. (4.) XXII. No. 144. p. 77) unterwarf sowohl α- als β-Nitranilin der Einwirkung der salpetrigen Säure und erhielt dabei zwei ganz verschiedene Stickstoffderivate, von denen er das aus α-Nitranilin bereitete schon früher beschrieben hat. Ein Gleiches gilt auch für die beiden Bromaniline. Das aus Bromisatin dargestellte giebt mit salpetriger Säure eine in goldgelben Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol schwer lösliche Verbindung $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_4Br)_2\\N\\H\end{matrix}\right\}N_2$. Das von Mills dargestellte Bromanilin (s. oben) liefert auf dieselbe Art eine gelbe, kaum krystallinische, in Wasser unlösliche, leicht in Alkohol und Aether lösliche Verbindung, die wahrscheinlich mit der vorigen isomer, aber noch nicht analysirt ist.

In der obigen Verbindung hat der Stickstoff einen Ersatzwerth für 3 Moleküle Wasserstoff, während er in den Derivaten von der Amidobenzoësäure und der Anthranilsäure nur 1 Atom Wasserstoff vertritt.

XXX.
Notizen.

1) Zersetzung der Monoamine durch Hitze.

So wie die Bildung der verschiedenen substituirten Ammoniakverbindungen durch allmählich aufsteigende Einführung organischer Radicale an die Stelle des Wasserstoffs im Ammoniak bewerkstelligt wird, so kann man auch nach A. W. Hofmann die Radicale in den Verbindungen verdrängen und durch Wasserstoff ersetzen, so dass z. B. unter den äthylirten Monoaminen das Teträthylammonium zuerst in Triäthylamin, dieses ferner in Biäthylamin, dieses in Aethylamin und dieses endlich in Ammoniak zurückgeführt werden kann. (Philos. Mag. (4) XXII, No. 145. p. 156.)

Diese Umwandlung geschieht durch Behandlung der Chloride genannter Basen in hinreichend hoher Temperatur. Es scheidet dabei jedesmal 1 Atom Chloräthyl aus, wie nachstehendes Schema zeigt:

$$(C_4H_5)_4NCl - C_4H_5Cl = (C_4H_5)_3N.$$
Teträthylammonium-chlorid. — Triäthylamin.

$$H(C_4H_5)_3NCl - C_4H_5Cl = H(C_4H_5)_2N.$$
Triäthylammonium-chlorid. — Biäthylamin.

$$H(C_4H_5)_2NCl - C_4H_5Cl = H_2(C_4H_5)N.$$
Biäthylammonchlorid. — Aethylamin.

$$H_3(C_4H_5)NCl - C_4H_5Cl = H_3N.$$
Aethylammonchlorid.

Eine praktische Anwendung lässt sich aber von dieser Zersetzungsweise nicht machen, weil zu viel störende Umstände dabei obwalten.

Theils nämlich muss eine engbegrenzte Temperatur inne gehalten werden, sonst sublimirt entweder das Salz unzersetzt, oder es zerlegt sich unter Bildung von Elaylgas; theils erzeugt sich von dem Salz wieder im Hals der Retorte aus den Zersetzungsproducten.

Der Verf. hoffte mittelst dieses Verfahrens die bis jetzt noch unbekannten Glieder der Phosphine, nämlich das

Biäthylphosphin und Aethylphosphin, zu gewinnen, jedoch vergeblich. Das Triäthylphosphoniumchlorid destillirt unzersetzt über.

---

2) Ueber Sulfamidobenzamin und sogenannte Harnstoffe.

Die schöne krystallisirte Nitroverbindung, $C_{14}H_4(NO_4)N$, welche durch Behandlung des sogenannten Benzonitrils mit Schwefelsalpetersäure entsteht, wird nach A. W. Hofmann wie viele andere Nitrokörper durch Schwefelammonium leicht reducirt und in eine schwache Base verwandelt (Philos. Mag. (4) XXII, No. 145. p. 160). Diese lässt sich in freiem Zustande und selbst in ihren Verbindungen zwar schwer rein darstellen, dass sie aber die Zusammensetzung $C_{14}H_6N_2 = C_{14}H_4(NH_2)N$ besitzen muss, lässt sich aus einem Zersetzungsproduct schliessen. Wenn die ölige Base nämlich mit Schwefelammon längere Zeit in Berührung bleibt, so bildet sich eine im Wasser schwierig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, gut krystallisirte Base, welche man leicht mit Säuren verbinden und durch Kali und Ammoniak wieder abscheiden kann. Das Chlorid derselben ist krystallisirt und giebt mit Platinchlorid ein orangegelbes krystallisirtes Doppelsalz. Diese Basis, das Sulfamidobenzamin, besteht aus $C_{14}H_8N_2S_2$, und ihre Entstehung erklärt sich so: $C_{14}H_4(NO_4)N$ und $6HS = C_{14}H_6N_2, 6S$ und $4\dot{H}$; $C_{14}H_6N_2 + 2HS = C_{14}H_8N_2S_2$. Sie ist isomer mit Sulfocarbonylphenyldiamid (Sulphophenylcarbamid s. dies. Journ. LXXVII, 186), dessen Formel $\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ C_{12}H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ ist, während dem Sulfamidobenzamin die Formel $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4S_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ zukommt.

Es steht diese Base auch in naher Beziehung zu dem von Chancel aus dem Nitrobenzamid dargestellten sauerstoffhaltigen Körper $\left.\begin{matrix} C_{14}(H_4NH_2)O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, dem Amidobenzamin,

welches man wegen seinen basischen Eigenschaften seither als den wirklichen Phenylharnstoff $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ angesehen hat, obwohl diese letztere die vom Verf. aus dem Anilin und der Cyansäure dargestellte Verbindung ist. Das Amidobenzamid hat weder in seiner Entstehungs-, noch in seiner Zersetzungsweise eine Analogie mit den Harnstoffen, denn bei seiner Bildung ist keine Cyanverbindung thätig und bei seiner Zerlegung durch Alkalien wird keine Kohlensäure eliminirt, es sei denn, dass die Temperatur schmelzender Alkalien angewendet wird. Vielmehr verhält sich das Amidobenzamin wie ein amidirtes Amid, es zerfällt zunächst unter Wasseraufnahme in Benzamidsäure und Ammoniak und weiterhin zerfällt die Benzamidsäure in Benzoësäure und Ammoniak

$$\left.\begin{matrix} C_{14}(H_4NH_2)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2\dot{H} = NH_3 \text{ u. } \left.\begin{matrix} C_{14}(H_4NH_2)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2;$$

$$\left.\begin{matrix} C_{14}(H_4NH_2)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + 2\dot{H} = NH_3 \text{ u. } C_{14}H_6O_4.$$

Ein Gleiches gilt von der sonst Flavin genannten Verbindung, welche Gerhardt als Diphenylharnstoff bezeichnet. Allerdings hat dieser Körper basische Eigenschaften und die Zusammensetzung $C_{26}H_{12}N_2O_2$, welche auch die des Diphenylharnstoffs ist. Aber — wie man auch die rationelle Zusammensetzung des Flavins einst annehmen möge — der wahre Diphenylharnstoff rücksichtlich seiner Entstehung und seiner Zersetzungsart ist die Verbindung, welche man jetzt gewöhnlich Carbanilid oder Carbophenylamid nennt, die daher rationell so zu schreiben ist $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$.

---

3) Ueber Triäthylphosphinoxyd.

Diese Substanz war früher nie in reinem Zustand gewonnen und die Formel $C_{12}H_{15}PO_2$ ihr nur auf Grund von Analogien ertheilt worden. Jetzt ist es Hofmann gelungen,

dieselbe in grössern Mengen zu erhalten und dann liess sie sich leichter reinigen (Phil. Mag. (4) XXII. No. 146. p. 241). Man destillirte die Base, die zuerst mit den Wasserdämpfen übergegangen, über Stücken von Kalihydrat und fing das Product so frei als möglich von Wasser auf.

Völlig wasserfrei krystallisirt das Triäthylphosphinoxyd in schönen Nadeln, wenn man die geschmolzene Masse erkalten lässt. Ein Lösungsmittel, woraus man es krystallisiren könnte, giebt es nicht. Denn in Wasser und Alkohol löst es sich in jedem Verhältniss auf und scheidet sich nachher völlig ab, und dasselbe geschieht, wenn Aether zur weingeistigen Lösung gesetzt wird Der Schmelzpunkt desselben ist $= 44^0$, der Siedepunkt $= 240^0$ (corrig.). Dampfdichte 4,6 (berechnet 4,63).

Die grosse Begierde, mit welcher Triäthylphosphin aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, macht es sehr geeignet zu Luftanalysen, da überdiess das Oxydationsproduct nur geringe Tension des Dampfes besitzt und leicht durch Säure entfernt werden kann.

Mit andern Körpern verbindet sich das Triäthylphosphinoxyd nur spärlich. Doch hat der Verf. einige krystallinische Verbindungen dargestellt.

Jodzink und *Triäthylphosphinoxyd*, $C_{12}H_{15}PO_2 + ZnJ$, scheidet sich in öligen Tropfen oder krystallinisch aus, wenn man beider Lösungen vermischt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es oft monoklinische Krystalle.

Platinchlorid und *Triäthylphosphinoxyd* bilden eine complicirte Verbindung, die aus $C_{48}H_{60}P_4O_6Pt_2Cl_6 = 3.(C_{12}H_{15}PO_2) + C_{12}H_{15}PCl_2, PtCl_2$ besteht und krystallinisch niederfällt, wenn zu einer concentrirten weingeistigen Lösung von Platinchlorid wasserfreies Triäthylphosphinoxyd gesetzt wird. Die Verbindung ist ausnehmend in Wasser, leicht in Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich bei freiwilligem Verdunsten in grossen monoklinischen Tafeln aus.

Auch Goldchlorid liefert mit Triäthylphosphinoxyd eine leichtlösliche krystallinische Verbindung, aus deren wässrigen Lösung beim Erhitzen sich Gold reducirt.

Beim Ueberleiten trocknen Chlorwasserstoffs über geschmolzenes Triäthylphosphinoxyd bildeten sich zuerst glänzende Krystalle, nachher eine klebrige Masse, die erwärmt Salzsäure abgiebt und sehr zerfliessliche Krystallmassen hinterlässt. Diese bestehen aus dem *Oxychlorid*, $C_{12}H_{15}PO_2 + C_{12}H_{15}PCl_2$, welches seinerseits wieder Verbindungen mit Zinkjodid, Platinchlorid eingeht, welche mit den aus dem Oxyd erhaltenen identisch sind. Nur einmal erhielt der Verf. zufällig eine Verbindung des Oxychlorids mit Jodzink, $(C_{12}H_{15}PO_2 + C_{12}H_{15}PCl_2) + 2ZnJ$, in schönen farblosen Octaëdern.

---

4) Phospharsonium-Verbindungen.

So nennt A. W. Hofmann Verbindungen die aus der Einwirkung von Phosphammonium (s. dies. Journ. LXXX, 163) auf Monarsine (s. dies. Journ. LXXVIII, 470) hervorgehen (Philos. Magaz. (4) XXII. No. 146. p. 245).

Erwärmt man bis 100° in zugeschmolzenen Röhren Bromäthylentriäthylphosphoniumbromid und Triäthylarsin 24 Stunden lang, und behandelt die resultirende Salzmasse mit Silberoxyd in der Kälte, so erhält man eine stark alkalische Lösung des Hydrats der Base *Aethylenhexäthylphospharsonium* $C_{28}H_{36}PAsO_4 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)(C_4H_5)_6PAs\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Bei der Einwirkung der beiden oben genannten Stoffe auf einander verbinden sie sich augenscheinlich einfach zu

$$\left\{(C_4H_4)\begin{matrix}(C_4H_5)_3P\\ (C_4H_5)As\end{matrix}\right\}Br_2.$$

Die alkalische Lösung der Base verhält sich wie die des Diphosphoniums und ihre Salze gleichen auch diesen. Das Bichlorid und Bijodid bilden schöne Nadeln und neigen sehr zur Bildung von Doppelsalzen. Der Verf. stellte dergleichen dar mit Chlorzinn, Bromzink, Goldchlorid und Platinchlorid.

Das *Platindoppelsalz* scheidet sich als blassgelbes Pulver aus, welches, unlöslich in Wasser, aus siedender Salzsäure

in schön orangefarbigen Krystallen gewonnen werden kann $([C_4H_4][C_4H_5]_6PAs)Cl_2 + (PtCl_2)_2$.

Alle Verbindungen des Aethylenhexäthylphospharsoniums sind sehr unbeständig und zersetzen sich meist schon in der Wärme unter Abscheidung von Triäthylarsin und Triäthylphosphoniumoxäthyloxydhydrat:

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)(C_4H_5)_6PAs\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = (C_4H_5)_3As \text{ u. } \left.\begin{matrix}(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3P\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

---

5) Zur Kenntniss der Pikrinsäure.

Hierüber theilt Carey Lea Folgendes mit (Sill. Am. Journ. (2) XXXII, No. 95 p. 180):

In Bezug auf die *Reindarstellung der Säure* verwirft der Verf. alle bisher empfohlenen Methoden und stellt nur diejenige als zweckentsprechend hin, welche auf der Unlöslichkeit pikrinsaurer Alkalien in alkalischen Lösungen beruht. Man sättigt die rohe Säure mit kohlensaurem Natron genau ab, filtrirt vom Harz und legt in das Filtrat einige Krystalle von reiner Soda. Beim Erkalten krystallisirt das Natronsalz fast vollständig aus und dieses zersetzt man mit einem angemessenen Ueberschuss von Schwefelsäure. Die ausgeschiedene Säure wird schlüsslich aus Weingeist umkrystallisirt. — Wird Pikrinsäure in warmer Lösung von schwefelsaurem, salpetersaurem Kali oder anderem Kalisalz gelöst, so scheidet sich beim Erkalten mehr oder weniger pikrinsaures Kali aus.

Unter den *Reagentien für Pikrinsäure* ist das beste eine ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol, welche einen grünlichen Niederschlag giebt. Demnächst ist sehr empfindlich die Lösung eines Schwefelalkalis mit überschüssigem Alkali oder eines Alkalicyanürs mit Ammoniak, welche beim Erwärmen eine rothe Farbe verursachen. Mit ersterem Reagens erkennt man noch $\frac{1}{5000}$, mit letzterem $\frac{1}{4000}$ Pikrinsäure deutlich.

Die allgemein behauptete Unlöslichkeit der Pikrinsäure in Schwefelsäure ist nicht richtig; vielmehr löst Schwefel-

säure, wenn auch nur wenig, und die Löslichkeit hat bei einer gewissen Verdünnung ihr Maximum. Die Veranlassung für die Annahme der Unlöslichkeit scheint darauf beruht zu haben, dass die so ausserordentlich färbende Kraft der Pikrinsäure, die im Wasser bei 1 Milliontel sich noch geltend macht, durch einen Zusatz von Schwefelsäure, die mit 1⅙ Volum Wasser verdünnt ist, gänzlich aufgehoben wird. In solcher Säure löst sich Pikrinsäure farblos auf. Am reichlichsten löst Schwefelsäure auf, die mit 11 Vol. Wasser verdünnt ist, die concentrirteren Mischungen weniger.

Die Einwirkung reducirender Stoffe auf Pikrinsäure bei Abwesenheit von Alkali ist sehr wechselnd. Eisenfeile und Essigsäure bewirken in alkoholischer Pikrinsäurelösung bei 100° eine blaue, violette oder grünliche Färbung, die Lösung giebt nach kurzer Zeit einen schwarzen Niederschlag und färbt sich braun. Das Filtrat wird durch Säuren nicht verändert, durch Alkalien entfärbt. — Zink und verdünnte Schwefelsäure, nach einiger Digestion mit Pikrinsäure durch Alkohol gefällt, gaben ein Filtrat, welches durch Erhitzen mit zweifach kohlensaurem Kali tief blau-violett wurde. Bald ändert sich jedoch die Farbe in schmutzig Braun und es setzt sich ein schwärzliches in Säuren lösliches, in Alkalien unlösliches Pulver ab.

---

6) Bildung der Bernsteinsäure aus Cyanäthylen.

Die Analogie, welche in der Formel zwischen der Propionsäurebildung aus Cyanäthyl und der Bernsteinsäure zum Cyanäthylen obwaltet, veranlasste M. Simpson (Phil. Mag. (4) XXII. No. 144. p. 66) die Darstellung der Bernsteinsäure auf diesem Wege zu versuchen.

Das zu diesem Zweck erforderliche *Cyanäthylen* stellte der Verf. durch Erwärmen alkoholischer Lösung von 2 Aeq. Cyankalium und 1 Aeq. Bromäthylen im Wasserbad mit aufrechtgestelltem Kühler dar. Der vom Bromkalium getrennte Weingeist, welcher das Cyanäthylen gelöst enthielt

wurde nachher abdestillirt und nach Behandlung des halbflüssigen, filtrirten Rückstands mit Chlorcalcium schied sich das Cyanäthylen als röthliches Oel aus, welches einige Zeit bei 140° C. erhalten wurde. Es war zwar nicht völlig rein, aber hinreichend für den vorliegenden Zweck. Bei gewöhnlicher Temperatur stellte es eine halbfeste krystallinische bräunliche Masse dar, sehr löslich in Wasser und Alkohol, nur wenig in Aether, nicht unzersetzt destillirbar.

Um Bernsteinsäure darzustellen, wurde wie vorher verfahren, aber das Cyanäthylen nicht aus der alkoholischen Lösung abgeschieden, sondern diese mit Stücken Kalihydrats versetzt und einige Tage im Wasserbade erhitzt. Sobald die Ammoniakentwicklung aufhörte, destillirte man den Weingeist ab, erhitzte den Rückstand gelinde mit Ueberschuss von Salzsäure, bis keine sauren Dämpfe mehr bemerklich waren, zog den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, dampfte das Filtrat zur Trockne, zog wieder mit Alkohol aus und wiederholte diese Operation einige Male. Schliesslich löste man den Rückstand in Wasser, versetzte mit Silbernitrat, um das Chlor abzuscheiden, und das Filtrat von Chlorsilber wurde mit Ammoniak neutralisirt und nochmals mit Silbernitrat versetzt. Hierbei schied sich reines bernsteinsaures Silberoxyd aus. Die abgeschiedene Säure des Silbersalzes hatte übrigens alle Eigenschaften der Bernsteinsäure.

Demnach ist die Entstehung der Bernsteinsäure aus dem Radical des Glykolalkohols ganz ähnlich der der Propionsäure aus dem Radical des Aethylenalkohols:

$$\underset{\text{Cyanäthyl.}}{C_4H_5, C_2N} + \dot{K}\dot{H} + 2\dot{H} = \underset{\text{propions. Kali.}}{\dot{K}C_6H_5O_3} + NH_3.$$

$$\underset{\text{Cyanäthylen.}}{C_4H_4, (C_2N)_2} + 2\dot{K}\dot{H} + 4\dot{H} = \underset{\text{bernsteins. Kali.}}{\dot{K}_2(C_8H_4O_6} + 2NH_3.$$

7) Normale Veränderungen in den Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

Wenn man nach Houzeau (*Compt. rend. t. LII, p.* 809) an einem Tage und zu derselben Stunde, geschützt vor Sonne und Regen, gleich grosse Streifen eines empfindlichen Lakmuspapiers an die Luft legt, so beobachtet man im Allgemeinen, dass dieselben nach 3 oder 4 Tagen vollständig entfärbt werden in der Luft über freiem Felde, während sie in derselben Zeit keine oder nur eine sehr schwache Veränderung in der Farbe zeigen in der Luft der Stadt. Diess zeigten vergleichende Versuche den 8. Aug. 1856 zu Paris und zu Montmorency und am 3. Septbr. 1857 zu Paris und Nauteau bei Nemours. Dieselben Erscheinungen zeigen sich, wenn man die Versuche an zwei Stationen anstellt, die in gleicher Horizontalebene nur 1 oder 2 Kilometer entfernt liegen.

Diese auffallende chemische Reaction beobachtet man fortwährend im Sommer, wie im Winter; besonders intensiv wird sie, wenn die Luft heftig bewegt ist wie bei Stürmen u. s. w. Es wird also die Luft auf Pflanzen und Thiere eine verschiedene Einwirkung zeigen.

Diese Veränderlichkeit in den chemischen Eigenschaften der Luft wird auch durch andere Merkmale bestätigt. Während die entfärbende Wirkung der Luft über flachem Lande wesentlich geringer ist als in den Städten, zeigt sich in ihrem Vermögen blaues Lakmus bleibend zu röthen das Umgekehrte. Wird nämlich blaues Lakmuspapier, geschützt vor Regen und Sonnenschein, an die freie Luft gelegt, so wird es in der Stadt schneller bleibend geröthet als auf dem Lande. Im Jahre 1856 war diese Erscheinung zu Paris (ebenso wie es d'Arcet vor langer Zeit in London beobachtete) für gewisse Strassen in der Nähe des *Conservatoire des Arts et Métiers* so zu sagen normal, in Rouen beobachtet man sie noch in den von den Hüttenwerken am weitesten entfernten Stadttheile, die nahe grünen Abhängen liegen. Die herrschenden Winde kommen zwar von der Stadt und können sich dort mit Verbrennungsproducten gemischt haben.

Die auf solche Weise gerötheten Lakmuspapiere behalten ihre Farbe in der Leere oder beim Erhitzen auf 100^0 in einer Röhre. Gewöhnlich zeigt sich die Wirkung der Säure in der Luft auf das Papier nach 48stündiger Exposition des Papiers, die Röthung beginnt an den Rändern des Papierstreifens, und verbreitet sich nach dem 3., 4. und 5. Tag über den ganzen Streifen. In der Regel tritt in den Städten vor der Entfärbung des Farbstoffes eine Röthung desselben ein, während diese Erscheinung bei Versuchen auf dem Lande nur selten ist.

Noch empfindlicher können diese Eigenschaften der Atmosphäre mit einem weinroth gefärbten und zur Hälfte jodirten Papier beobachtet werden. In den meisten Fällen bläut sich die mit neutralem Jodkalium getränkte Hälfte dieses Papiers nach 12 oder 24 Stunden, manchmal selbst in 6 Stunden, wenn es der Luft auf dem Lande ausgesetzt wird, während es in der freibeweglichen Luft an einem ungefähr 1 Kilometer von der ländlichen Station entfernten Punkt der Stadt, während dieser oder selbst während einer viel längeren Zeit keine Veränderung oder keine Bläuung zeigt (11. Juli 1858; 6. Juni 1860 in Rouen und seiner Umgebung). Die Erscheinung ist natürlich weniger auffallend, wenn sie an den entfernteren und verschieden hoch gelegenen Punkten beobachtet wird, z. B. zu Rouen und Florenz, an welch letzterem Orte Carina und Silvestri mit vom Verf. präparirten Papieren den 20., 21., 29, Dcbr. 1860 Versuche gemacht haben. Es zeigten sich aber solche Verschiedenheiten in der Wirkung der Luft auf dieselben Reagentien, sogar wenn die Papiere auf zwei Orten ausgelegt wurden, die auf derselben Horizontallinie nur 6 Meter von einander entfernt und durch ein Haus getrennt sind, das in Mitte einer baumlosen Wiese liegt.

So findet man nicht selten, dass zur Hälfte jodirtes Lakmuspapier viel intensiver blau gefärbt wird, wenn es gegen Norden der Luft ausgesetzt ist, als wenn man es die gleiche Zeit in demselben Hause und in derselben Höhe auf der Mittagsseite auslegt. Das Gegentheil fand nur ausnahmsweise statt, wenigstens an diesen Beobachtungsorten. Dies[illegible]heinungen zeigen sich auch bei Versuchen

in den verschiedenen Höhen derselben Verticallinie. Zu Rouen entfärbte sich Lakmus vollständiger und wird zur Hälfte jodirtes Lakmus stärker gebläut in 12 Stunden am höchsten Punkte der Kathedrale als 6 Meter über dem Boden.

---

8) Ueber anormale Dampfdichten.

In einer früheren Mittheilung (Philos. Mag. (4.) XX. p. 66) suchte A. W. Hofmann die anscheinende Anomalie in der Dampfdichte der Diaminhydrate dadurch zu erklären, dass diese Verbindungen im gasigen Zustande in wasserfreie und Wasserdampf zerfallen. Diess als richtig angenommen, verschwindet das Abweichende. So hat z. B. das Aethylendiamin, $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$, die Dampfdichte von 30 (bezogen auf Wasserstoff).

$$\begin{aligned} C_4 &= 4.\ \ 6 = 24 \\ H_8 &= 8.\ \ 1 = \ \ 8 \\ N_2 &= 2.\ 14 = 28 \\ & \qquad \frac{60}{2} = 30. \end{aligned}$$

Das Wasser die von $\frac{18}{2} = 9$, also beide $\frac{30+9}{2} = 19{,}5$, eine Dampfdichte, welche mit der experimentell ermittelten des Aethylendiaminhydratdampfes sehr nahe übereinstimmt. Darnach sind auch die Diamine — wie alle gut untersuchten Verbindungen — im Gaszustande 2volumig (nach obiger Grundlage).

Diese Spaltung in der Hitze zu erweisen hat der Verf. weitere Versuche angestellt (Phil. Mag. (4.) XXII. No. 145. p. 158) und zwar mit dem sehr wohl charakterisirten Biäthyläthylendiamin, $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)\\ (C_4H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$, einer öligen Flüssigkeit, welche ein schön krystallisirtes und sehr beständiges Hy-

drat $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\dot{H}$ bildet. Die Dampfdichte der wasserfreien Base ergab sich zu 57,61 (berechnet $\frac{114}{2} = 57$), die des Hydrats zu 33,2. Diess ist analog dem Verhalten des Aethylendiaminhydrats. Denn $\frac{57+9}{2} = 33$, d. h. auch hier war also das spec. Gew. die Summe der Gewichte zweier zweivolumigen Verbindungen.



Da das Hydrat durch Destillation mit wasserfreiem Baryt sein Wasser verliert, so zersetzte der Verf. dasselbe im gasigen Zustande durch Baryt, indem er es, über Quecksilber abgesperrt, vermittelst eines Paraffinbades bei 170° erhielt und Barytkügelchen eintreten liess. Beistehende Zeichnung erläutert den Apparat. Das Kupferrohr *a* diente, um durch eine untergestellte Flamme das Paraffinbad in der erforderlichen Temperatur zu erhalten.

Sobald die Barytkugeln in das Gas der Verbindung eintraten, begann bei gleich hoch gehaltener Temperatur das Quecksilber sofort zu steigen, bis das Volum des Gases (einschliesslich der gemachten Correctionen) auf die Hälfte vermindert war; dann blieb es stehen.

XXXI.
Zur Katalyse des Sauerstoffs.

Von

E. Lenssen und **J. Löwenthal.**

Unter Katalyse versteht man bekanntlich eine jede chemische Reaction die stattfindet, ohne dass der Erreger dieser Reaction in die Producte der Reaction selbst eingeht. So wirkt die Kohle zersetzend auf das Wasserstoffhyperoxyd, der Platinschwamm auf das Knallgas etc. — Eine besondere Reihe dieser katalytischen Erscheinungen findet bei den Oxydationen auf nassem Wege statt, wenn diese Oxydationen bei Gegenwart von indifferentem Sauerstoff vor sich gehen. Der Eine von uns*) hat zuerst die Katalyse des indifferenten Sauerstoffs bei der Oxydation des Zinnoxyduls mittelst Chromsäure und Chamäleon constatirt, und wenn in dieser Arbeit demselben Gegenstande ein eingehendes systematisches Studium gewidmet ist, so geschieht diess, um einiges früher angegebene zu berichtigen und hauptsächlich um manche neue Beobachtung mitzutheilen.

Es ist eine schon längst bekannte und vielfach bestätigte Thatsache, dass bei Oxydationsanalysen der freie Sauerstoff, der vom Wasser absorbirt ist, zuweilen störend einwirkt. Das Eisenoxydul wird durch das Chamäleon gemessen, ohne dass eine Spur des freien Sauerstoffs dabei Antheil an der Oxydation nimmt, wogegen bei der Titrirung des Zinnoxyduls mit demselben Oxydationsagens, der Sauerstoff fast vollständig dem Zinnoxydul anheim fällt. Dieser entgegenstehenden Beispiele werden wir in der Folge noch viele aufstellen, und ist der Gegensatz des Sauerstoffs bei diesen Vorgängen derartig, dass man die zwei folgenden Fälle aufstellen muss:

1) Oxydationen, bei welchen der freie Sauerstoff absolut unthätig ist.

*) Dies. Journ. LXXVI, 484.

2) Oxydationen, bei welchen der freie Sauerstoff in seiner ganzen Masse derartig activ wird, dass man gezwungen ist, eine Metamorphose desselben im Sinne des Schönbein'schen Ozon oder Antozon anzunehmen.

Gerade durch diese Trennung der Oxydationsprocesse wird der Eindruck hervortretender, dass man es bei dieser Erscheinung nicht mit einer langsamen Oxydation durch den Sauerstoff im gewöhnlichen Sinne (wie man z. B. schlechthin sagt: Eisenoxydul- und Zinnoxydulsalze werden an der Luft oxydirt) zu thun hat. Es tritt jene Activität des Sauerstoffs vielmehr mit einem Schlage und der Art auf, dass man dieselbe mit dem Abbrennen eines explosiven Gemisches nur vergleichen dürfte. Als Beispiel möge ein Fall hier vorgeführt werden: Setzt man zu 1 Liter mit Salzsäure angesäuertem Wasser einige Tropfen verdünnter Chromsäure und fügt nun eine bedeutende Menge schwefliger Säure (in wässriger Lösung) zu, so ist auch sogleich eine dem absorbirten Sauerstoff des Wassers entsprechende Menge Schwefelsäure entstanden.

1) Als 1 Liter Wasser*) mit 25 C.C. Salzsäure (1,12 spec. Gew.) und 5 C.C. Jodkaliumlösung (1 Grm. KJ in 10 C.C.), dann 2 C.C. Chromlösung (10 Grm. KO, $2CrO_3$ à 1 Liter) versetzt worden, hätten, um diese Chromsäure zu reduciren, 3,8 C.C. Zinnlösung (12 Grm. SnCl + 2 aq. à 1 Liter) hingereicht. In der That waren aber 10,5 C.C. Zinnlösung nöthig, ehe die Jodamylonreaction verschwand.

2) Als derselbe Versuch wiederholt wurde, und nur statt der Zinnlösung eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron zur Reduction angewandt wurde, hätten den 2 C.C. Chromlösung entsprechend 4,5 C.C. dieser Lösung gerade erforderlich sein müssen. Es waren aber in diesem Falle nur 2,5 C.C. NaO, S_2O_2 nöthig; also war die Hälfte der Chromsäure noch unzersetzt**). Und betrachte man nun wieder Versuch 1, so ist ersichtlich, dass die Neigung des Zinnsalzes mit dem Sauerstoff des Wassers sich zu vereinen so bedeutend ist,

*) Alle Versuche sind mit destillirtem Wasser angestellt, was sich durch Stehen an der Luft mit Sauerstoff gesättigt hatte.

**) S_2O_2 und CrO_3 zersetzen sich gegenseitig nicht.

dass sogar, wenn Jod, Chromsäure neben freiem Sauerstoff zugegen sind, das Zinnoxydul zuerst den freien Sauerstoff und dann erst CrO_3 und Jod reducirt; wogegen das unterschwefligsaure Natron gegen Chromsäure und auch gegen Sauerstoff ganz indifferent ist.

Es galt nun zuerst die Umstände zu ermitteln, an welche die Activität des Sauerstoffs geknüpft ist, und die vorliegende Combination diente uns dazu als Ausgangspunkt.

Die zwei Versuche beweisen vorerst, dass die Gegenwart des activen Sauerstoffs an die Gegenwart von Zinnsalz geknüpft ist, da solches nicht durch unterschwefligsaures Natron ersetzt werden konnte, dagegen ist es noch unentschieden, ob die Activität des Sauerstoffs auch an die Gegenwart von Jod, Chromsäure und Jodwasserstoff geknüpft ist, denn alle diese Körper waren zugegen. Zu den angestellten Versuchen dienten Lösungen von dem Gehalt wie solcher in Versuch 1 bereits angegeben ist; zu bemerken ist noch, dass 5 C.C. Chromlösung zur Entmischung 9,5 C.C. Zinnlösung erforderten (die CrO_3 wurde hierbei durch überschüssigen JH völlig zersetzt und das ausgeschiedene Jod direct mit der Zinnlösung gemessen, indem zugleich ausgekochtes Wasser beim Titriren angewandt wurde). In gleicher Weise wurde ermittelt, dass 10 C.C. Chromlösung 22,2 C.C. unterschwefligsaures Natron, durch Vermittelung des Jods, oxydirten.

---

3) Unter welchen Umständen zerfällt die Chromsäure mit Jodwasserstoff in Jod und Chromoxyd?

Je 1 Liter Wasser wurde versetzt mit*):

	a. C.C.	b. C.C.	c. C.C.	d. C.C.	e. C.C.	f. C.C.	g. C.C.
Salzsäure 1,12	5	10	20	30	40	50	60
Jodkalium	5	5	5	5	5	5	5
Chromlösung	2	2	2	2	2	2	2
Nach 10 Min. waren zur Entbläuung unterschwefligs. Natron nöthig:	0,2	0,8	0,8	1,8	2,2	3,2	3,6

*) Bei dieser Form der Mittheilung ist zu bemerken, dass die Substanzen in derselben Reihenfolge gemischt wurden wie solche unter einander stehen.

Wäre alle Chromsäure umgesetzt worden, so würden 4,5 C.C. des NaO, S_2O_2 erforderlich gewesen sein. Man ersieht daher, dass *steigende Mengen Salzsäure die Zersetzung der CrO_3 zwar befördern aber nicht zu Ende führen.* Ein noch höherer Zusatz von Salzsäure war unzulässig insofern die Endreaction dann nicht mehr scharf eintrat. Jene Lösungen dunkelten alle stark nach, ein Beweis, dass die Wirkung der CrO_3 auf den JH eine ganz allmähliche ist.

Um eine völlige Zersetzung der CrO_3 zu erzielen, schien uns der Weg richtiger zu sein, an Stelle der Salzsäure die Jodwasserstoffsäure zu erhöhen.

4) Zu je 1 Liter Wasser wurde hinzugesetzt:

	a. C.C.	b. C.C.	c. C.C.	d. C.C.
Salzsäure	25	25	25	25
Jodkaliumlösung	10	20	30	40*)
Chromlösung	2	2	2	2
Nach 5 M. waren erforderlich NaO, S_2O_2	2,0	3,5	4,5	4,5

In c und d dieses Versuchs ist alle Chromsäure entmischt worden. Nachdem diese Umstände ermittelt waren, wurde der Versuch 1 wiederholt und zwar mit Zusatz von so viel Jodkalium, dass keine freie CrO_3 mehr existiren konnte.

5) 1 Liter Wasser mit 25 C.C. Salzsäure, 50 C.C. Jodkalium und 5 C.C. Chromlösung versetzt erforderten 8,2 C.C. Zinnlösung zur völligen Entfärbung, während 7,9 C.C. hätten hinreichen müssen. Dieser Versuch zeigt, dass *der Sauerstoff nicht mehr activ wird, sobald alle Chromsäure zerzerfallen ist.* Bei der Wiederholung wurde uns diess immer bestätigt, doch haben wir dabei die Erfahrung noch gemacht, dass man vor dem Zurücktitriren mit Zinnsalz die Flüssigkeit längere Zeit stehen lassen muss, denn die Zersetzung der Chromsäure durch Jodwasserstoff, selbst wenn derselbe so stark vorwaltet wie oben angegeben, erfordert eine gewisse Zeit, und die geringste Spur noch vorhandener Chromsäure genügt, um den Sauerstoff stark activ zu machen.

---

*) Die Jodkaliummenge ist hier nicht so hoch, dass KJ durch die Salzsäure unzersetzt bleiben könnte.

Wir waren hiernach im Reinen darüber, dass die Erscheinung des activen Sauerstoffs an die Gegenwart von Zinnsalz und Chromsäure geknüpft ist. Welche Rolle spielen aber die anderen Körpern Jod und JH, welche noch zugegen waren?

6) Nach Versuch 5 kann freies Jod mit Zinnlösung bei Gegenwart von JH gemessen werden, ohne dass der Sauerstoff erregt wird. Da aber bei der Combination SnCl + JH zu CrO_3 man umgekehrt mit einem Messen des SnO durch Jod zu thun hat, so haben wir noch einige Versuche gemacht zur Entscheidung, ob das Messen des SnO mittelst Jod ganz unabhängig ist vom Sauerstoff des Wassers.

10 C.C. Zinnlösung erforderten bei directer Titrirung ohne Zusatz von Wasser 29,2 und 29,8 C.C. Jodlösung.

	1.	2.	3.	4.	5.
Wasser	¼ Liter.	¼ Liter.	¼ Liter.	¼ Liter.	¼ Liter.
Salzsäure	5 C.C.	5 C.C.	5 C.C.	5 C.C.	5 C.C.
Jodkaliumlösung	— „	5 „	10 „	20 „	50 „
Jodlösung	27,7 „	22,5 „	20,2 „	18,7 „	18,4 „

Mit steigender Jodwasserstoffmenge steigt die Menge des vom Zinnoxydul aufgenommenen Sauerstoffs. Dass von 4 auf 5 keine Steigerung stattgefunden, hat seinen Grund darin, dass die Sauerstoffmenge des Wassers erschöpft war, denn aus den Daten von 5 berechnet sich im Liter 0,01432 Sauerstoff, eine Maximalzahl. Es ist hierdurch die folgende auffallende Erscheinung constatirt:

1) Wenn Jod bei Gegenwart von viel JH mittelst Zinnchlorür gemessen wird, *wirkt* der *Sauerstoff nicht* ein.

2) Wenn Zinnchlorür bei Gegenwart von viel Jodwasserstoff mittelst Jod gemessen wird, so *wirkt* der *Sauerstoff stark* ein.

Dass diese Erscheinung nun mit derjenigen des activen Sauerstoffs in keinem Zusammenhange steht*), zeigte uns

*) Es handelt sich vielmehr um eine directe Sauerstoffaufnahme des Zinnjodürs, welche zu ihrer Einleitung gar nicht einer gleichzeitigen Oxydation, sei es durch Jod oder Chromsäure, bedarf. Es ist nämlich eine Eigenschaft des Zinnjodürs bei Gegenwart von JH den Sauerstoff rasch aufzunehmen. Die Jodwasserstoffsäure wirkt *allein* und zwar der Art, dass sie mit steigender Menge, die Sauer-

der folgende Versuch: Versetzt man 1 Liter Wasser mit Salzsäure und Jodlösung in gemessener Quantität, so erfordert eine Lösung, die Zinnjodür neben JH enthält, beim Zurücktitriren immer nahezu dieselbe Anzahl C.C., ganz gleich wie viel lufthaltiges Wasser zugegen ist. Wenn nun bei der Oxydation des Zinnjodürs durch Jod der Sauerstoff activ wird, so muss diess auch bei der Reduction des Jods mittelst Zinnjodür der Fall sein. Da diess aber nicht eintritt, so ist damit bewiesen, dass der Sauerstoff überhaupt nicht activ wird.

Vergleicht man die Versuchsreihen 4 und 6, so ist der Gehalt an JH gleich in Versuch b und 2, ferner in Versuch a und 3. In den hervorgehobenen Versuchen der letzten Reihe war die Wirkung des Sauerstoffs schon sichtbar, während in den entsprechenden Versuchen der Reihe 4 die völlige Umsetzung der Chromsäure durch JH stattgefunden. Somit ergiebt sich aus der Vergleichung dieser Versuchsreihen aufs schlagendste, dass, *von dem Punkte an, wo die JHmenge so hoch ist, dass alle CrO_3 zerfällt, die Menge des JH auch schon genügend ist, um vor der Titrirung den Sauerstoff, der im Wasser absorbirt enthalten, zu disponiren, dass er das Zinnoxydul oxydirt.*

Bis hierher glauben wir den Beweis geliefert zu haben, dass:

1) Wird Zinnchlorür mit Jod oxydirt und ist nur wenig JH zugegen, so wirkt der indifferente Sauerstoff nicht ein.

2) Ist viel JH zugegen, so wirkt der O oxydirend.

3) Ist CrO_3 und viel JH zugegen, so zerfällt alle CrO_3 und Fall 2 ist da.

4) Ist wenig JH zugegen und wird das SnCl mit CrO_3 titrirt, so wird eine gewisse Menge CrO_3 unzersetzt neben

---

stoffaufnahme beschleunigt. Um so längere Zeit die Berührung dauert, um so mehr O wird aufgenommen.

1 Liter Wasser mit 40 C.C. Jodkaliumlösung, 40 C.C. Salzsäure und 10 C.C. Zinnlösung versetzt, erforderte mit Jodlösung titrirt:

a) unmittelbar = 29,8 CC., b) nach 10 Minuten = 17,1 C.C., c) nach 20 Minuten = 14,9 C.C.

Es findet hier eine Oxydation des Zinnjodürs im gewöhnlichen Sinne durch den O im Wasser statt, eine Oxydation, die das Zinnchlorür nicht fähig ist einzugehen.

JH bestehen können, während die andere Menge CrO_3 entweder direct das SnCl oder durch Vermittelung des Jods dasselbe oxydirt. Es sind also hier im Verlauf des Processes zwei Fälle möglich;

a) Oxydation durch CrO_3 und Jod.

b) Oxydation durch CrO_3 allein.

Diese letzteren Möglichkeiten wurden von uns weiter verfolgt:

A. Oxydation der Zinnlösung durch Chromsäure und Jod in einer Flüssigkeit.

7) 2 Liter Wasser wurden mit 20 C.C. Salzsäure und 10 C.C. Jodkaliumlösung versetzt; nun in zwei gleiche Theile getrennt und Theil a mit 5 C.C. Chromlösung versetzt. Beide Flüssigkeiten waren nach Zusatz von Stärkelösung in 10 Minuten blau gefärbt. Der Theil a wurde mit 0,8 C.C. unterschwefligsaurem Natron versetzt, so dass derselbe eben so lichtblau war wie b. — Der Theil a enthielt Chromsäure und Jod in kleiner Menge, b dagegen enthielt nur eine kleine Menge Jod. Durch Titriren dieser zwei Flüssigkeiten musste eine Entscheidung über den obigen Fall 4 zu wege gebracht werden:

a erforderte 10,8 C.C. und b = 2 Tropfen Zinnlösung zur völligen Entfärbung. Die Combination SnCl, JH und CrO_3 hat folgenden Verlauf: Die Chromsäure wird durch den JH bis zu einem gewissen Minimum reducirt; das entstandene Jod oxydirt das Zinnoxydul ohne dass O activ wird; dagegen genügt das Minimum an CrO_3, um den O stark activ zu machen. Das Zinnoxydul nimmt zuerst den activen Sauerstoff, dann die CrO_3 und zuletzt das Jod weg.

Es waren nun noch einige Punkte in diesem Process aufzuklären:

„Ist, wenn eine so kleine Menge CrO_3 den Sauerstoff so stark zu erregen vermag, hierbei die Gegenwart von JH nöthig, und in diesem Fall, welchen Einfluss übt hierbei der JH aus?"

8) 2 Liter Wasser mit 30 C.C. Salzsäure und 0,4 C.C. Chromlösung versetzt, dann in 2 gleiche Theile getrennt und a) mit 10 C.C. Jodkaliumlösung und 20 C.C. Zinn-

lösung; b) nur mit 20 C.C. Zinnlösung versetzt, erforderte beim Zurücktitriren mit Jodlösung

a = 26,8 C.C. und b = 15,0 C.C.

Dieser Versuch entscheidet vollständig. Es ist bewiesen, dass *eine geringe Menge JH diess Activwerden des O bei der Combination CrO_3 : SnCl hemmt**).

Die folgenden Versuche in etwas anderer Weise ausgeführt beweisen dasselbe:

9) Als man in 2 Liter Wasser 25 C.C. Salzsäure und 5 C.C. Zinnlösung brachte und setzte 1 C.C. Chromlösung zu, so hätte man vermuthen dürfen, dass (da 5 C.C. Zinnlösung = 2,74 C.C. Chromlösung entsprachen) alle CrO_3 entmischt sei. Dem ist aber nicht so; alles SnO ist allerdings oxydirt, aber meist nur durch den O des Wassers. Die CrO_3 besteht ihrer Hauptmenge nach noch unzersetzt, erkennbar an der gelben Färbung der Flüssigkeit, und daran, dass Jodkaliumstärke tief gebläut wird. Als obige Flüssigkeit nun in zwei gleiche Theile getrennt wurde, zu a sodann 10 C.C. Jodkaliumlösung und dann 15 C.C. Zinnlösung, zu b dagegen direct 15 C.C. Zinnlösung hinzugefügt wurden, erforderte nach etwa 5 Minuten a = 12,0 C.C. und b = 6,4 C.C. Jodlösung zum Zurücktitriren. Ferner zu je 1 Liter wurden zugesetzt:

		a. C.C.	b. C.C.	a. C.C.	b. C.C.
10)	Salzsäure	12	12	12	12
	Zinnlösung	1,5	1,5	—	—
	Chromlösung	0,3	0,3	0,1	0,1
	Jodkaliumlösung	10	—	10	—
	Zinnlösung	15	15	20	20
	Jodlösung	19,8	10,2	31,0	21,5

In allen Fällen wirkte der JH in der Verdünnung hemmend auf die Erregung des Sauerstoffs, wenn SnCl mittelst CrO_3 oxydirt wurde. Ein Activwerden des Sauer-

*) Auch directe Titrirungen stimmen hiermit überein:

a) 1 Liter Wasser, 10 C.C. Jodkaliumlösung, 20 C.C. Salzsäure und 1 C.C. Chromlösung erforderten 20,8 C.C. Zinnlösung.

b) 1 Liter Wasser, 20 C.C. Salzsäure und 1 C.C. Chromlösung erforderten 26,0 C.C. Zinnlösung. (Titrirung b wurde mit Hülfe der Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid zu Ende gebracht.)

stoffs tritt jedoch hierbei immer ein, und es genügt sogar, die sehr kleine Menge von 0,00068 Grm. CrO_3 in 1 Liter Wasser, um den absorbirten Sauerstoff energisch zu erregen.

Die Wirkung kleiner JHmengen findet aber nur dann statt, wenn die CrO_3 sehr verdünnt ist; denn wir überzeugten uns, dass, sobald die Erregung des O so gewaltig wird, keine Spur indifferenter O in der Flüssigkeit zurückbleibt:

	1.	2.	3.
Wasser	1 Liter.	1 Liter.	1 Liter.
Chromlösung	3,0 C.C.	0,2 C.C.	0,2 C.C.
Jodkaliumlösung	10 „	10 „	—
Zinnlösung	20 „	20 „	20 „
Jodlösung	5 „ (corrig. 6,9*)	26,8 „	15 „

In 2 und 3 ersieht man die Bestätigung früherer Versuche, dass die JH die Erregung des O hemmt, während bei Versuch 1 diese Erregung trotz des JH durch die Erhöhung der Chromsäure so gewaltig vermehrt worden, dass aller vorhandener absorbirter Sauerstoff des Wassers an das Zinnoxydul getreten ist. Denn aus 1), wo 10 C.C. Zinnlösung in Wirklichkeit 22,6 C.C. Jodlösung entsprachen und 100 C.C. Jodlösung 0,5 Jod enthielten, berechnet sich der Gehalt an absorbirtem Sauerstoff in 1 Liter Wasser zu 0,01206 Grm. einer Maximalzahl.

Es ist hier am Orte zu bemerken, dass die hemmende Wirkung des JH, wenn in kleinen Quantitäten vorhanden, sich bei allen Versuchen, die wir über die Katalyse des O gemacht, immer wieder bestätigt hat. Es ist dieselbe nicht dadurch zu erklären, dass die JHsäure das Oxydationsagens, z. B. die CrO_3, zerstört, und dadurch den Erreger des activen Sauerstoffs vernichtet; denn diese Wirkung des JH zeigte sich dann am stärksten, wenn so wenig CrO_3 zugegen, dass dieselbe fast gar nicht mehr mit JH in Wechselwirkung treten konnte.

Auch trat diese Wirkung des JH ein, als das SnO mit

*) Hier ist, um die drei Versuche vergleichbar zu machen, die Jodlösung um so viel erhöht worden, als die Chromlösung in 1 mehr O zugeführt hat als in 2 und 3.

Jodlösung direct titrirt wurde. Als 1 Liter Wasser versetzt wurde mit:

		1.	2.
12)	Salzsäure	25 C.C.	25 C.C.
	Jodkaliumlösung	10 „	—
	Zinnlösung	10 „	10 „
	Jodlösung erforderlich	29,2 „	27,8 „

waren während bei Titrirung ohne Wasserzusatz 10 C.C. Zinnlösung 29,5 C.C. Jodlösung entsprachen.

Diese Wirkung kleiner Mengen Jodwasserstoff ist räthselhaft, wir werden unten auf dieselbe zurückkommen.

B. Oxydation des Zinnoxyduls durch Chromsäure allein.

Die Entscheidung, ob der Sauerstoff bei den Oxydationen des Zinnoxyduls, wenn kein JH zugegen ist, auch erregt wird, war sehr einfach. Zu je 1 Liter Wasser wurde eine gemessene Menge Chromlösung gebracht, und dann Zinnchlorür so lange zugefügt, bis die Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid schwach gebläut wurde.

		1.	2.	3	4.
13)	Wasser	1 Liter.	1 Liter.	1 Liter.	1 Liter.
	Chromlösung	0,1 C.C.	0,2 C.C.	0,5 C.C.	1,0 C.C.
	Salzsäure	10 „	10 „	10 „	10 „
	Zinnlösung	5 „	8 „	11 „	14 „
	Dem O entsprechende Menge Zinnlösung	4,8 „	7,6 „	10 „	11,9 „

Hiernach wird der absorbirte Sauerstoff bedeutend katalysirt durch die directe Oxydation des SnO mit CrO_3, und ist die Menge der CrO_3 dabei von grossem Einfluss.

Recapituliren wir in wenig Worten den Verlauf der Oxydation des Zinnchlorürs mit Chromsäure bei Gegenwart von Jodwasserstoff:

1) Ist die JHmenge so bedeutend, dass die Chromsäure dadurch ganz zerfällt, so findet eine directe Titrirung des Zinnoxyduls mit Jod statt, und der absorbirte Sauerstoff

wirkt von vornherein oxydirend. (*Eine Oxydation im gewöhnlichen Sinne.*)

2) Ist die JHmenge klein, so dass eine gewisse Menge Chromsäure daneben bestehen kann, so gehen die folgenden Fälle einzeln oder neben einander her.

a) Das Zinnchlorür wird zum Theil mit CrO_3 allein oxydirt, und erst wenn alles SnO oxydirt, tritt die Wirkung der CrO_3 auf JH ein.

b) Die Chromsäure zersetzt sich zum Theil mit dem Jodwasserstoff, und es findet ein gleichzeitiges Oxydiren des SnO durch CrO_3 und Jod statt.

Sowohl der Fall a als b erregt den absorbirten Sauerstoff, denn die Katalyse desselben ist an die Gegenwart von CrO_3 und SnO in diesen Fällen geknüpft. (*Katalytische Oxydation.*)

Bereits oben wurde erkannt, dass die Gegenwart kleiner Quantitäten Jodwasserstoff auf die Menge des activen Sauerstoffs Einfluss hat. Im Folgenden haben wir untersucht, ob die *Quantität* der anderen Körper, die bei jener Combination zugegen sein müssen, auch einen Einfluss auf die Quantität des entstehenden activen Sauerstoffs ausübt.

Tabelle I.

Auf je 1 Liter Wasser.	Salzsäure.	Jodkaliumlösung.	Chromlösung.	Zinnlösung *).	Zurücktitrirte Jodlösung.	Der CrO_3 aequivalente Zinnlösung.	Zinnlösung, die mit Jod hätte titrirt werden müssen.	Der zurücktitrirten Jodlösung entspr. Zinnlösung.	Rest d. Zinnlösung dem activen O entsprechend.
	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.
a.	20	5	0,2	20	20,4	0,4	19,6	8,16	11,4
b.	20	5	0,5	20	17,0	1,0	19,0	6,7	12,2
c.	20	5	1,0	20	9,0	2,1	17,9	3,6	14,3
d.	20	5	2,0	20	4,5	4,1	15,9	1,8	14,1
e.	20	5	5,0	30	7,6	10,4	19,6	3,0	16,6
f.	20	5	10,0	40	9,2	20,8	19,2	3,7	15,5

*) 20 C.C. Zinnlösung entsprachen 9,6 C.C. Chromlösung.
10 „ „ „ 25,0 „ Jodlösung.

Tabelle II.

	1.	2.	3.
Wasser	1 Liter.	1 Liter.	1 Liter.
Salzsäure	10 C.C.	20 C.C.	30 C.C.
Chromlösung	0,5 „	0,5 „	0,5 „
Zurücktitrirte Zinnlösung*)	12,5 „	12,0 „	11,5 „

Tabelle III.

Wasser	2 Liter.	1 Liter.
Salzsäure	36 C.C.	18 C.C.
Jodkaliumlösung	10 „	5 „
Chromlösung	1 „	1 „
Zurücktitrirte Zinnlösung	15,5 „	11,5 „

Tabelle IV.

	Wasser.	Salzsäure.	Jodkalium-lösung.	Chrom-lösung.	Zinnlös.**)	Zurücktitr. Jodlösung.	Zinnlösung die durch d. CrO_3 u. den O oxydirt ist.
	Liter.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C.C.	C C.
1)	1	20	10	0,1	6	0,8	4,8
2)	1	20	10	0,1	12	1,8	11,3

Aus Tabelle II. zeigt sich, dass der Einfluss der Salzsäure auf die Menge des katalysirten Sauerstoffs unbedeutend ist. Dagegen aus Tabelle I. ist ersichtlich, dass die Menge der Chromsäure im Zusammenhange steht mit der Menge des activen O. Aus III. ist aber auch ersichtlich, dass die Menge des indifferenten Sauerstoffs Einfluss hat. Ebenso wie aus Tabelle IV. hervorgeht, dass die Menge des SnO von sehr hohem Einfluss ist.

Hiernach ist die Quantität des katalysirten Sauerstoffs der Art abhängig von der Menge der CrO_3, des JH, des des SnO und des indifferenten Sauerstoffs, dass:

*) Die Endreaction wurde durch die Mischung des Ferridcyankaliums und Eisenchlorid erzielt.

**) 6 C.C. Zinnlösung entsprachen 4 C.C. Jodlösung.

1) Mit steigender CrO_3 steigt der active Sauerstoff.

2) Mit Erhöhung des indifferenten Sauerstoffs steigt die Menge des activen Sauerstoffs.

3) Kleine Mengen JH vermindern den activen Sauerstoff.

4) Je mehr Zinnchlorür um so mehr activer O entsteht (relativ).

5) Grosse Mengen JH führen die Combination J : SnO herbei, in welcher der indifferente Sauerstoff ohne katalytischen Einfluss einwirkt, ohne dass also eine gleichzeitige Oxydation erforderlich ist, und zwar so, dass vom SnO um so mehr O aufgenommen wird als:

a) JH zugegen ist,

b) als indifferenter Sauerstoff zugegen ist.

Nachdem uns der Vorgang bei diesen katalytischen Erscheinungen völlig klar geworden, gingen wir dazu über, andere Körper in dieser Hinsicht genauer zu studiren*). Wir haben dabei gefunden, dass das Zinnoxydul, wenn es mit Chamäleon, Wasserstoffhyperoxyd, Ozon, chloriger und Unterchlorsäure oxydirt wird, den indifferenten Sauerstoff katalysirt. Dagegen findet diess nicht statt bei der Oxydation mittelst Brom, Chlor, ClO und Jodsäure etc.

1) *Zinnoxydul zu Chamäleon.*

10 C.C. Chamäleonlösung mit Salzsäure und überschüssigem Jodkalium versetzt erforderten 3,4 C.C. Zinnlösung zur Vernichtung des ausgeschiedenen Jods.

10 C.C. der Zinnlösung erforderten 25,0 C.C. Jodlösung.

*) Es ist verschiedentlich schon gezeigt worden, dass das Zinnoxydul titrirt werden kann, ohne dass der absorbirte Sauerstoff des Wassers mitwirkt, wenn eine gewisse Menge Fe_2Cl_3 zugesetzt wird. Wir haben diess bestätigt gefunden und können hier noch zur Aufklärung mittheilen, dass dadurch, dass SnCl und Fe_2Cl_3 sich zu $SnCl_2$ und FeCl umsetzen, man also mit einem Messen von FeCl zu thun hat, die normale Titrirung ermöglicht wird. Durch alle Agentien, vermittelst deren man also das Eisenoxydul messen kann, ist man auch im Stande das SnO zu messen.

18) 1 Liter Wasser mit 20 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Zinnlösung und dann 10 C.C. Chamäleonlösung versetzt, erforforderte zum Zurücktitriren 3,1 C.C. Jodlösung. Hieraus berechnet sich, dass, während Chamäleon nur 3,4 Zinnlösung oxydirt hatte, der Sauerstoff im Wasser 15,4 C.C. oxydirt hat.

19) Einfluss des JH. — 1 Liter Wasser mit 20 C.C. Salzsäure 5 C.C. Jodkalium und 10 C.C. Chamäleon versetzt, erforderte 36,7 C.C. Jodlösung zum Zurücktitriren. Es wurden hier nur 1,9 C.C. Zinnlösung durch den activen Sauerstoff oxydirt, also auch hier hemmt eine kleine Menge JH die Erregung des Sauerstoffs bedeutend. Wird die JH noch mehr erhöht, so zerfällt das Chamäleon von vornherein in Jod und MnO-Salz und dann wird kein Sauerstoff activ.

Es wurden eine grosse Anzahl Versuche über das Verhalten des Chamäleons zum Zinnchlorür angestellt, in ähnlicher Weise wie bei der CrO_3. Alle führten zu demselben Resultat, dass nämlich ohne die Gegenwart von Chamäleon der active Sauerstoff nicht existirt.

2) *Zinnoxydul zu chloriger Säure.*

Die chlorige Säure wurde nach der Vorschrift Schiel's (Jahresber. 1859. 97) erhalten.

10 C.C. derselben mit überschüssigem Jodkalium und Salzsäure versetzt erforderten 13,5 C.C. Zinnlösung zur Vernichtung des ausgeschiedenen Jods. 10 C.C. Zinnlösung entsprachen direct = 25 C.C. Jodlösung.

20) 1 Liter Wasser, 20 C.C. Salzsäure, 20 C.C. Zinnlösung, 5 C.C. chloriger Säure erforderten 4,2 C.C. Jodlösung. Es waren hiernach 11,6 C.C. Zinnlösung durch den activen Sauerstoff und 6,7 C.C. durch die chlorige Säure oxydirt.

21) Einfluss des JH*). — 1 Liter Wasser, 20 C.C.

*) Die chlorige Säure kann neben JH in verdünnter Lösung lange Zeit unzersetzt bestehen, der Art, dass, wenn man Mischungen beider Körper mit Zinnchlorür versetzt bis die Jodamylonreaction verschwunden, die Flüssigkeit nach wenigen Augenblicken wieder tief blau wird. Man kann so ½ Stunde titriren, ehe das Spiel des Nachdunkelns aufhört. Gegenüber S_2O_2 hält sich die ClO_3 nicht un-

Salzsäure, 10 C.C. Jodkaliumlösung und 20 C.C. Zinnlösung mit 5 C.C. chloriger Säure versetzt erforderten 1,5 C.C. Jodlösung zum Zurücktitriren.

Die chlorige Säure macht den Sauerstoff activ, ganz gleich, ob JH zugegen ist oder nicht.

3) *Zinnoxydul zu Unterchlorsäure.*

Die Unterchlorsäure wurde erhalten nach den Angaben Calvert und Davies (Jahresber. 1858. 101).

50 C.C. Zinnlösung mit 80 C.C. Unterchlorsäure und Jodkalium versetzt erforderten 52,0 C.C. Jodlösung zum Zurücktitriren. — 10 C.C. Zinnlösung erforderten direct titrirt 24 C.C. Jodlösung.

22) 1¼ Liter Wasser, 25 C.C. Salzsäure, 100 C.C. Zinnlösung, 100 C.C. Unterchlorsäure vermischt erforderten 45,5 C.C. Jodlösung beim Zurücktitriren.

Hiernach hat der active Sauerstoff 45,6 C.C. und die Unterchlorsäure 35,5 C.C. Zinnlösung oxydirt.

23) Einfluss des JH. — 1½ Liter Wasser, 25 C.C. Salzsäure, 5 C.C. Jodkalium, 100 C.C. Zinnlösung und 100 C.C. ClO_4 gemischt erforderten 32,7 C.C. Jodlösung.

Der active Sauerstoff hat hier 50,9 C.C. Zinnlösung oxydirt.

Die Unterchlorsäure katalysirt den indifferenten Sauerstoff, ganz gleich, ob JH zugegen ist oder nicht.

4) *Zinnoxydul zu Wasserstoffhyperoxyd.*

5 C.C. der Lösung des Hyperoxyds mit Jodkalium und starker Salzsäure versetzt erforderten 6,0 C.C. der Zinnlösung. — 10 C.C. Zinnlösung = 25 C.C. Jodlösung.

24) 1 Liter Wasser mit 20 C.C. Salzsäure, 20 C.C. Zinnlösung und 5 C.C. Hyperoxyd versetzt erforderten 24,0 C.C. Jodlösung.

In diesem Fall hat der active Sauerstoff 4,4 C.C. und das Wasserstoffhyperoxyd 6,0 Zinnlösung oxydirt.

---

zersetzt. Die Zersetzung beider Körper ist energisch; sogar bei der Verdünnung, wo ClO_3 nicht mehr auf JH wirkt, wird die S_2O_2 sofort unter Schwefelabscheidung zersetzt.

25) Einfluss des JH. — 1 Liter Wasser mit 20 C.C. Salzsäure, 5 C.C. Jodkaliumlösung, 20 C.C. Zinnlösung und 5 C.C. Wasserstoffhyperoxyd versetzt erforderte 35,0 C.C. Jodlösung.

Es war also gar kein Sauerstoff activ geworden. — Das Wasserstoffhyperoxyd macht mit Zinnchlorür den Sauerstoff stark activ. Durch JH wird diese Erscheinung völlig aufgehoben.

5) *Zinnoxydul zu Ozon.*

Eine 6 Liter haltige Flasche wurde in der üblichen Weise mit Phosphorstangen zur Ozonbildung angesetzt. Nach Verlauf einiger Stunden wurde die ozonhaltige Luft mittelst Einlassen von Wasser durch eine Jodkaliumlösung getrieben, die schwach angesäuert war. Die ausgeschiedene Menge Jod betrug immer nur wenig; dieselbe erforderte in mehreren Versuchen zwischen 0,1 und 0,3 C.C. Zinnlösung zur Entfärbung. Da das effective Oxydationsvermögen des so erzeugten Ozons so sehr gering ist, so wurde dasselbe bei den folgenden Versuchen gar nicht in Rechnung gebracht.

10 C.C. Zinnlösung in 1 Liter Wasser erforderte 28,0 C.C. Jodlösung.

26) 1 Liter Wasser mit 25 C.C. Salzsäure und 10 C.C. Zinnlösung versetzt, dann die Flasche mit ozonhaltiger Luft ganz durchgetrieben, erforderte 7,6 C.C. Jodlösung zum Zurücktitriren *).

Der katalysirte Sauerstoff hatte hiernach 7,0 C.C. und das Ozon 0,3 C.C. Zinnlösung oxydirt.

Wir haben in diesem Sinne noch eine Menge Versuche gemacht, die alle zu dem Resultate führten, dass das Ozon ähnlich der Chromsäure, schon in der geringsten Menge im Stande ist, den indifferenten Sauerstoff zu erregen.

*) In einem Gegenversuch, wo dasselbe Volum an gewöhnlicher Luft durch die gleiche Zinnlösung getrieben worden, stellte sich heraus, dass die Wirkung derselben kaum messbar war.

Wir stellten ferner noch Versuche an, ob der Sauerstoff katalysirt wird, bei der Oxydation des:

SnCl mittelst Fe_2Cl_3.
SnCl „ Brom, Chlor und unterchloriger S.
SnCl „ CuCl.
FeCl „ ClO_3.
Cu_2Cl „ Chamäleon.

Diese Versuche gaben alle negative Resultate; keine Spur Sauerstoff geht aus dem indifferenten in den activen Zustand über. — Als wir dagegen statt des Zinnchlorürs andere Reductionsmittel wählten, trat uns die Erscheinung des activen Sauerstoffs von neuem entgegen. Es ist namentlich die schweflige Säure, welche in sauren Flüssigkeiten oxydirt, oftmals den absorbirten Sauerstoff des Wassers erregt.

6) *Schweflige Säure zu Jod.*

50 C.C. schweflige Säure, direct titrirt, erforderten 15,6 C.C. Jodlösung. Dieselbe Menge schwefliger Säure erforderte nach Zusatz von Natronbicarbonat 13,8 CC.
Auf Zusatz von 50 C.C. KJlösung u. 25 C.C. Salzsäure in 1 Liter Wasser 15,6 C.C.
Auf Zusatz von 1 Liter Wasser 15,6 C.C.

Es tritt also in saurer Lösung keine Katalyse des Sauerstoffs ein. Sobald die schweflige Säure alkalisch wird, dann wirkt der Sauerstoff sogleich oxydirend.

7) *Schweflige Säure zu Chromsäure.*

Schweflige Säure kann nur dann die CrO_3 völlig zersetzen, wenn die erstere sehr stark vorwaltet. Eine geringe Menge CrO_3 macht aber schon den absorbirten Sauerstoff des Wassers stark activ, so dass die entsprechende Menge SO_2 oxydirt wird.

50 C.C. schwefliger Säure vernichteten genau die Menge Jod, welche durch 2,84 C.C. Chromlösung aus JH ausgeschieden wurden.

28) 1 Liter Wasser mit 25 C.C. Salzsäure, 50 C.C. schwefliger Säure und 0,2 C.C. Chromlösung versetzt, hätten, wenn der Sauerstoff des Wassers nicht eingewirkt hätte,

14,8 C.C. zum Zurücktitriren erfordert. Da jedoch nur 6,4 C.C. nöthig waren, so entsprach die Menge des activen Sauerstoffs = 8,4 C.C. Jodlösung. Man sollte vermuthen, dass die Bestimmung der schwefligen Säure mittelst Chromlösung dann normal vor sich gehen würde, wenn die Jodwasserstoffmenge derart erhöht würde, dass alle CrO_3 sofort in die äquivalente Menge Jod sich umsetze; aber die angestellten Versuche gaben unbefriedigende Resultate. Es stellte sich nämlich heraus, dass, sobald SO_2 zugegen ist, die CrO_3 den JH nicht mehr zersetzt. Flüssigkeiten, die viel JH enthalten und nur eine ganz kleine Menge SO_2 können durch CrO_3 tief gelb gefärbt werden, ohne dass Jod ausgeschieden wird. Erst nach längerem Stehen beginnt eine Zersetzung. Die S_2O_2 verhält sich genau ebenso.

Sobald man aber die CrO_3 mit starkem JH zuvor völlig zersetzt, dann kann mittelst schwefliger Säure die Beziehung zwischen beiden festgestellt werden.

8) *Schweflige Säure zu Chamäleon.*

20 C.C. Chamäleonlösung mit JH und Salzsäure zersetzt, dann 10 C.C. schwefliger Säure*) zugefügt, erforderten 15,8 C.C. Jodlösung beim Zurücktitriren.

29) 1 Liter Wasser, 20 C.C. Salzsäure und 20 C.C. Chamäleon und 10 C.C. schwefliger Säure erforderten 8,5 C.C. Jodlösung. Der Sauerstoff wird also katalysirt.

30) Einfluss des JH: — 1 Liter Wasser, 20 C.C. Salzsäure, 10 C.C. Jodkaliumlösung, 10 C.C. schwefliger Säure und 20 C.C. Chamäleon zugesetzt, erforderten 16,0 C.C. Jodlösung. Hiernach verhindert JH hier vollständig die Katalyse des Sauerstoffs.

9) *Schweflige Säure zu chloriger Säure.*

10 C.C. der schwefligen Säure entsprachen 22,6 CC. Jodlösung. 10 C.C. chloriger Säure mittelst KJ und Salz-

*) Der Titer der SO_2 und Jodlösung war in No. 7 und 8 genau derselbe wie in 6.

säure völlig zersetzt, erforderten nach Zusatz von 20 C.C. schwefliger Säure 9,4 C.C. Jodlösung beim Zurücktitriren.

31) 1 Liter Wasser mit 20 C.C. Salzsäure und 20 C.C. schwefliger Säure, dann mit 10 C.C. chloriger Säure versetzt, gaben eine gelb gefärbte Flüssigkeit*), die während des Zurücktitrirens mit Jodlösung farblos wurde. Es waren 8,8 C.C. erforderlich. Die Differenz ist zu klein, um die Annahme der Katalyse des Sauerstoffs zu gestatten. Da dieselbe Differenz auch stattfand, als bei Gegenwart von Jodwasserstoff der Versuch wiederholt wurde, so glauben wir, dass diese Differenz daher kommt, dass eine kleine Menge ClO_3 unzersetzt bleibt, eine Ansicht, die durch das starke Nachdunklen der Flüssigkeit auch bestätigt wird.

10) *Schweflige Säure zu Unterchlorsäure.*

5 C.C. schwefliger Säure entsprachen 19,5 C.C. Jodlösung; 21,9 C.C. schwefliger Säure reducirten durch Vermittlung von JH gerade 100 C.C. ClO_4.

32) 1½ Liter Wasser mit 25 C.C. Salzsäure, 62 C.C. schwefliger Säure und 100 C.C. ClO_4 versetzt, erforderten beim Zurücktitriren 140,5 C.C. Jodlösung.

Hiernach hat die ClO_4 = 21,9 schwefliger Säure, der active O scheinbar = 4,1 C.C. schwefliger Säure oxydirt.

Dieselben Gründe, die in 9 bei der chlorigen Säure uns leiteten, bestimmten uns auch hier, diese Differenz nicht dem katalysirten Sauerstoff zuzuschreiben.

11) *Schweflige Säure zu Wasserstoffhyperoxyd.*

10 C.C. schwefliger Säure erforderten 20,5 C.C. Jodlösung. 10 C.C. Hyperoxydlösung mit JH versetzt, erforderten nach Zusatz von 20 C.C. schwefliger Säure = 15,5 C.C. Jodlösung.

33) 1 Liter Wasser mit 20 C.C. Salzsäure, dann 10 C.C. Hyperoxydlösung und 20 C.C. schwefliger Säure versetzt, erforderten 16,0 C.C. Jodlösung.

Der Sauerstoff wird also nicht katalysirt.

---

*) In einem Gegenversuch konnte SO_2 und ClO_3 neben einander nachgewiesen werden.

12) *Schweflige Säure zu Ozon.*

34) 100 C.C. schwefliger Säure erforderten mit 25 C.C. Salzsäure und 1½ Liter Wasser versetzt

a) direct titrirt $= 170$ C.C. Jodlösung.
b) nachdem 7 Liter ozonhaltige Luft durchgetrieben waren $= 136$ C.C. „
c) nachdem 7 Liter gewöhnliche Luft durchgetrieben waren $= 127,5$ C.C. „

Diese Versuche wurden mehrmals mit gleichem Resultat wiederholt, und immer zeigte die gewöhnliche Luft dieselbe Wirkung auf die schweflige Säure, wie die ozonhaltige Luft. Hiernach wird der Sauerstoff nicht katalysirt.

Nachdem wir uns überzeugt, dass andere Oxydationsagentien, z. B. Brom, Chlor und ClO mit SO_2 zusammengebracht, den indifferenten Sauerstoff nicht katalysiren, gingen wir dazu über, das Verhalten des Schwefelwasserstoffs in dieser Richtung zu untersuchen.

Es zeigte sich zwar hierbei, dass der Sauerstoff niemals erregt wird, wir theilen aber unsere Versuche dennoch hier mit, weil dieselben uns eine eigenthümliche Erscheinung kennen lehrten.

13) *Schwefelwasserstoff zu den Oxydationsagentien.*

35) 10 C.C. Schwefelwasserstoffwasser mit 1 C.C. Salzsäure in 1 Liter Wasser gebracht, erforderte 10,3 C.C. Jodlösung. 10 C.C. SH in 1 Liter Wasser mit 2 Grm. Natronbicarbonat gebracht, erforderte 10,3 C.C. Jodlösung.

36) SH : CrO_3. Beide Körper wirken fast gar nicht auf einander.

0,01 Grm. KO, $2CrO_3$ in 1 Liter Wasser hätten 5,6 C.C. SH oxydiren müssen (zu S und Cr_2O_3). Es blieben aber 4,8 C.C. SH unzersetzt neben der Chromsäure.

37) SH : Mn_2O_7.

1 Liter Wasser mit 5 C.C. Salzsäure, 10 C.C. und SH 10 C.C. Chamäleon versetzt, erforderten 8,5 C.C. Jodlösung anstatt 6,9 C.C., die nöthig gewesen, wenn beide Körper

zu S und MnO-Salz zerfallen wären. 1,8 : 3,4 ist das Verhältniss des SH, der wirklich oxydirt ist, zu dem der nach der Formel oxydirt hätte werden müssen.

38) SH : ClO_3.

1 Liter Wasser mit 20 C.C. SH und 5 C.C. ClO_3 versetzt, erforderten 16,1 C.C. anstatt der berechneten 2,8 C.C. 4,5 : 17,8 ist das Verhältnisss des SH, der wirklich oxydirt ist, zu dem der nach der Formel : $ClO_3 + 4SH = ClH + 4S + 3HO$ hätte oxydirt werden müssen.

39) SH : Chlor.

1 Liter Wasser mit 10 C.C. SH und 50 C.C. Chlorwasser versetzt erforderte 7,5 C.C. anstatt 1,5 C.C. Jodlösung. 2,8 : 8,8 ist das Verhältniss des wirklich oxydirten SH zu dem der nach der Formel $Cl + SH = S + ClH$ hätte oxydirt werden müssen.

Bei allen diesen Oxydationen entsteht aus dem SH etwas SO_3, welche auch durch Chlorbaryum leicht nachweisbar ist.

Die Menge der Schwefelsäure, welche die verschiedenen Oxydationsagentien unter annähernd gleichen Umständen erzeugen, entspricht folgenden relativen Zahlen, welche zugleich einen Werth darstellen für die Oxydationsenergie dem Schwefelwasserstoff gegenüber; nach der Annahme, je mehr Schwefelsäure entstanden, um so mehr Energie hat das Oxydationsagens.

$$\text{Chamäleon} = \frac{3,4}{1,8} = 1,94.$$

$$\text{Chlorige Säure} = \frac{17,8}{4,5} = 3,95.$$

$$\text{Chlor} = \frac{8,8}{2,8} = 3,14.$$

---

14) *Bleihyperoxyd zu SnCl und SO_2.*

Man kann sehr leicht eine Lösung des Bleihyperoxyds darstellen.

1) Durch Digeriren von starker Essigsäure mit Mennige.

2) Durch Schütteln von gesättigter Kochsalzlösung mit wenig Salzsäure und Bleihyperoxyd.

Diese beiden Flüssigkeiten erregen den indifferenten Sauerstoff gar nicht, gleich ob dieselben durch SnCl oder SO_2 reducirt werden.

Nach allen bisherigen Versuchen zeigt sich die Katalyse des indifferenten Sauerstoffs einzig bei der Oxydation des Zinnoxyduls und der schwefligen Säure.

Der indifferente Sauerstoff wird bei der Oxydation des

	Zinnchlorürs	*der schwefligen Säure*
mittelst *Chromsäure*	activ	activ
„ *Chamäleon*	activ	activ
„ *Chloriger Säure*	activ	nicht activ
„ *Unterchlorsäure*	activ	nicht activ
„ *Wasserstoffhyperoxyd*	activ	nicht activ
„ *Ozon*	activ	nicht activ.

Betrachtet man diese Erscheinungen mit Rücksicht auf diejenigen Erfahrungen, die der Eine von uns schon vor längerer Zeit in diesem Journal (Bd. 78. 193) niedergelegt hat, so muss es auffallen, dass die Erscheinung des activen Sauerstoffs dann statt hat, wenn ein *alkalipathisches* Reductionsagens in *saurer* Flüssigkeit gemessen wird. Hiermit stimmt auch eine neue Beobachtung Kessler's überein*) welcher den activen Sauerstoff auffand, als ein *acidipathisches* Oxydationsagens in *alkalischer* Lösung angewandt wurde (Oxydation der AsO_3 mit alkalischer Chromsäure).

Die Grundsätze der Oxydation sind in der zuerst angeführten Arbeit derart formulirt worden, dass eine Oxydation immer anormal ist, wenn die Körper nicht ihren specifischen Eigenschaften gemäss oxydirt werden, also die bei der Oxydation Basen bildenden Körper in saurer Lösung, mittelst Oxydationsagentien, welche bei der Reduction ebenfalls Basen bilden.

Da die obigen Versuchsreihen alle keineswegs diesen Grundsätzen entsprechen, so müssen alle jene Oxydationsvorgänge als anormale bezeichnet werden, und in der That bekundete sich diese Anormalität in dem Nachbleichen

*) Poggend. Ann. 113. 142.

und Nachdunklen bei der Beendigung der titrimetrischen Versuche, denn diese Erscheinung ist stets ein sicheres Zeichen, dass ein Theil des Oxydations- und des Reductionsagens unzersetzt eine Zeit lang nebeneinander bestehen kann.*)

Wir wagen es nicht, ein Urtheil darüber abzugeben, ob die anormale Oxydation im Zusammenhang steht mit der Erscheinung des activen Sauerstoffs.

An einen schon längst aufgestellten Grundsatz von Laplace und Berthollet wollen wir hier erinnern: nämlich, *dass ein durch irgend eine Kraft in Bewegung gesetztes Atom seine eigene Bewegung einem andern Atom mittheilen kann, welches sich in Berührung damit befindet.* — Man könnte in sofern die obigen katalytischen Erscheinungen mit dem Ausdruck „*anorganische Fermentation*" bezeichnen. Schon sehr kleine Quantitäten des anorganischen Fermentes, z. B. der Chromsäure, genügen, um die Zersetzungsprocesse hervorzurufen. — Warum nun diese Erregung des indifferenten Sauerstoffs nicht bei allen Oxydationsvorgängen stattfindet, sondern nur bei jenen einzelnen Fällen, hierüber sind wir nicht im Stande, irgend eine Ansicht aufzustellen.

Schlüsslich müssen wir noch darauf aufmerksam machen, dass einzelne in dieser Arbeit mitgetheilte Erscheinungen darauf hinzudeuten scheinen, dass ebenso wie die *Activität* der Moleküle sich auf einen indifferenten Körper übertragen lässt, — sich ebenfalls die *Inactivität* einem andern Körper mittheilt. So verhindern kleine Mengen von schwefliger Säure und unterschwefliger Säure die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Chromsäure; so hemmen Spuren von JH die Wirkung des indifferenten Sauerstoffs auf Zinnoxydul.

*) Diess Nachbleichen findet z. B. statt, wenn Zinnchlorür mit Jod gemessen wird und ist hier dem zeitweisen Nebeneinandersein von SnO und Jodamylon zuzuschreiben.

XXXII.
Zur Kenntniss der unterjodigen Säure.

Von
E. Lenssen und **J. Löwenthal.**

In der vorhergehenden Abhandlung ist dargethan worden, dass, wenn Jodlösung*) bei Gegenwart von grösseren Quantitäten Jodwasserstoff auf Zinnoxydul einwirkt, um so weniger Jod für die Oxydation ein und derselben Menge Zinnoxydul nöthig ist, als mehr JH zugegen ist, hier also der absorbirte Sauerstoff des Wassers mit steigender Jodwasserstoffsäure um so energischer mitwirkt. Wir richteten nun unser besonderes Augenmerk auf diese Erscheinung, und nachdem wir uns überzeugt, dass von allen Chlorsauerstoffverbindungen nur allein die Säuren ClO_3 und ClO_4 den indifferenten Sauerstoff katalysiren können, kamen wir bei Vergleichung der bekannten Jodsauerstoffverbindungen zu dem Resultat, dass JO_5 und Jod den Sauerstoff nicht erregen können, und die Vermuthung lag nicht fern, dass, wenn eine jodhaltige Flüssigkeit den Sauerstoff katalysirt, dieselbe eine den Körpern ClO_3 und ClO_4 analoge Verbindung enthalten müsse. Wir nahmen daher die Frage in Erwägung: kann eine jodkaliumhaltige Jodlösung wohl JO_3 oder JO_4 enthalten? — Wenn sich nun in der Folge diese Vermuthung keineswegs bestätigt hat, vielmehr die Sauerstoffaufnahme des SnO, wenn viel JH zugegen ist, sich in einer ganz andern Art aufgeklärt hat, so führten uns doch die dem Anfangs aufgestellten Ziele zugewendeten Versuche zur Auffindung von Thatsachen, die für die Wissenschaft Interesse haben dürften.

Es existirt eine gut charakterisirte Verbindung des Jods mit dem Chlor, die der hypothetischen JO_3 entspricht. Wir untersuchten zunächst die Einwirkung dieser Substanz auf den indifferenten Sauerstoff bei stattfindenden Oxydationen.

*) Die Lösung des Jods in Jodkalium.

Die wasserfreie Verbindung JCl_3 ist in reinem Zustande farblos, mit Wasser in Berührung wird dieselbe bald aufgenommen und es tritt zugleich eine Braunfärbung ein; man hat daher eine Zersetzung derselben unter diesen Verhältnissen angenommen. Zu unsern Versuchen stellten wir die Verbindungen JCl, JCl_3, JCl_5 und JCl_7 dar, durch Vermischen von 1 Aequivalent Jodkalium mit den entsprechenden Aequivalenten Chlorwasser. Diese Lösungen, die bis zum JCl_5 alle braun gefärbt waren, wurden in zwei Reihen in ihrer Wirkung auf das Zinnchlorür in lufthaltigem Wasser gelöst, untersucht, und zwar erstens die Lösungen unmittelbar und dann dieselben nach dem Zusatz von kohlensaurem Natron (bis schwach alkalisch). Die Resultate ergaben, dass durch alle diese Verbindungen der indifferente Sauerstoff gar nicht erregt wird. Wir schliessen daraus, dass die Verbindung JCl_3 und JO_3 in den sauren und in den alkalischen Flüssigkeiten gar nicht vorhanden ist, und nur die Verbindung JO existirt, die gemäss der Analogie mit ClO den Sauerstoff nicht katalysirt.

Wie schon oben erwähnt, färbt sich die Verbindung JCl_3 mit Wasser in Berührung braun, und man sollte vermuthen, dass hier eine Ausscheidung von Jod stattfände. Da sich jedoch alle diese braunen Flüssigkeiten mit Stärkelösung nicht blau färben, so durfte a priori die Braunfärbung derselben nicht dem freien Jod zugeschrieben werden. Die alkalischen Lösungen derselben Chlorjodverbindungen sind hellgelb gefärbt, eine Färbung, die gar nicht an die Farbe des Jods erinnert, und merkwürdigerweise färbt gerade die Stärkelösung diese Flüssigkeiten intensiv blau. Ob nun die Blaufärbung freiem Jod oder einem Jodoxyd zuzuschreiben ist, schien uns zweifelhaft. Unsere Versuche waren dahin gerichtet, die Vorgänge bei den beschriebenen Reactionen kennen zu lernen.

a) Wird die saure Lösung des JCl_3 mit Benzol geschüttelt, so nimmt das Benzol viel Jod auf und die unten befindliche Flüssigkeit ist farblos, wird durch Natron nicht verändert, durch Jodwasserstoff und durch einen Tropfen Zinnchlorür aber sofort tief gelb und dann mit Stärke tief

blau gefärbt; hiernach enthält diese Flüssigkeit JO_5 oder JCl_5. —

Die wässrige Lösung des JCl_3 enthielt also dennoch freies Jod, nachweisbar durch die Reaction mit Benzol (Chloroform und Schwefelkohlenstoff) aber nicht durch die Reaction mit Stärke. In der That haben wir diese paradoxe Erscheinung bestätigt gefunden. Als nämlich eine Lösung von JO_5 mit starker Salzsäure versetzt wurde und nun Stärkelösung hinzukam, erzeugte eine Jodlösung (Jod in Wasser gelöst) darin keine Spur einer Reaction, während Benzol sogleich alles Jod an sich zog. — „*Bei Gegenwart von Chlorjod reagirt Jod nicht mehr auf Stärke.*" — Eine Spur Jodwasserstoff bringt aber sogleich die Jodamylonreaction zu Stande.

Die saure Lösung des JCl_3 enthält hiernach eine Sauerstoffverbindung des Jods neben freiem Jod und diese Sauerstoffverbindung zerfällt sofort und bildet $JO_5(JCl_5)$, wenn man das freie Jod durch ein Reagens entzieht. —

b) Die alkalische Lösung des JCl_3, d. h. die Lösung welche entsteht, wenn JCl_3 mit überschüssigem kohlensauren Natron versetzt wird, ist anfangs hellgelb gefärbt, hat schwachen Safrangeruch, färbt das Benzol roth und die Stärke tief blau. Diese letzte Reaction verschwindet sogleich, wenn die Lösung angesäuert wird.

Diese alkalische Lösung des JCl_3 ist identisch mit den Lösungen, welche man erhält, wenn Jod in Alkali gebracht wird, Lösungen, deren Verhalten von Schönbein (dies. Journ. Bd. LXXXIV, 385) schon studirt worden, und in welchen dieser Forscher die Verbindung JO vermuthet.

Das Oxydationsvermögen von 20 C.C. unserer sauren Lösung des JCl_3 entsprach genau 4,4 C.C. Zinnchlorür.

Als 20 C.C. derselben Flüssigkeit mit Natronbicarbonat im schwachen Ueberschuss versetzt wurden, entsprach das Oxydationsvermögen nur noch 0,9 C.C. Zinnlösung und erst nach Zusatz von Säure erwiesen sich noch fernere 3,5 C.C. als nöthig. Diese alkalische Lösung von 20 C.C., welche mit 0,9 C.C. Zinnlösung ersetzt worden, ist ganz farblos, wird in alkoholischer Lösung durch kein Reagens (z. B. KJ)

zur Jodausscheidung gebracht, kurz, enthält allen Reactionen nach, JO_5 an Alkali gebunden. Setzt man aber vor dem Zusatz der 0,9 C.C. Zinnlösung Jodkalium zu der *alkalischen* Lösung, so wird viel Jod in Freiheit gesetzt und es waren zur Entfärbung nun 2,5 C.C. Zinnlösung erforderlich.

Hiernach enthält auch die alkalische Lösung ein Oxyd des Jods, dessen Existenz, wenn wenig Alkali zugegen ist, an die Gegenwart von freiem Jod geknüpft ist, welches daher sofort zerfällt und JO_5 bildet, wenn diess freie Jod entzogen wird. Mit Jodkalium zersetzt sich diess Jodoxyd und es wird in Folge dessen wiederum Jod in Freiheit gesetzt. Durch Zinnsalz wird das Jodoxyd auch zersetzt, aber aus dem Grunde, weil das zur Existenz nöthige freie Jod entzogen wird. Die Zersetzung dieses Jodoxyds ist daher auch eine andere, je nachdem dieselbe durch KJ oder durch Entziehung des freien Jods zu Wege gebracht wird. Nur im Falle, dass viel Alkali zugegen, ist kein freies Jod mehr nachweisbar. —

Da sich die alkalische Jodverbindung nicht mehr mit Jodkalium zersetzt, sobald durch Benzin zuvor alles freie Jod weggenommen worden, — da sich die alkalische Jodverbindung mit Jodkalium energisch unter Jodausscheidung zersetzt, so lange das freie Jod noch zugegen, — und da das Zersetzungsproduct der Jodverbindung JO_5 ist, — so ist der Rückschluss gestattet, dass jene Jodverbindung ein Oxyd des Jods ist, was niedriger als JO_5 constituirt ist, und ferner, da die Jodverbindung aus JCl_3 entstanden ist, auch noch unterhalb JO_3 liegt, — demnach also am wahrscheinlichsten JO = unterjodige Säure ist. — Diese Vermuthung wurde für uns zur feststehenden Thatsache, nachdem wir die folgenden Versuche ausgeführt hatten.

Setzt man zu 250 C.C. Schwefelsäure von 1,27 spec. Gew. etwa 0,5 Grm. Jodkalium und nun so viel concentrirtes übermangansaures Kali, bis die Lösung dunkelroth gefärbt ist, kühlt die Flüssigkeit dann ab, und setzt Oxalsäure tropfenweise zu, bis alles überschüsssige Chamäleon und die Oxyde des Mangans zerstört sind, so erhält man eine gelbe klare Flüssigkeit, die einen starken

durchdringenden Safrangeruch besitzt, dabei aber in keiner Weise, auch wenn stark verdünnt, auf Stärke reagirt. — Diese Flüssigkeit wird auf Zusatz von Jodkalium sofort zersetzt, Jod scheidet sich in Massen aus. Mit Benzol etc. geschüttelt, findet Zersetzung statt, JO_5 entsteht und alles freie Jod tritt ans Benzol. — Die Flüssigkeit enthält ausser Jod und dem fraglichen Jodoxyd noch schwefelsaures Kali-Manganoxydul, Oxalsäure und Schwefelsäure. Die Letzteren sind aber ohne Belang für die Constitution derselben, denn man kann durch BaCl, BaO, NO_5, durch $PbO, \bar{A}$ die Schwefelsäure und Oxalsäure entfernen, ohne dass die Eigenschaften der Flüssigkeit sich ändern.

Im Uebrigen verhält sich die Flüssigkeit ganz analog den Lösungen, die entstehen, wenn Jod mit Chlorwasser versetzt wird, oder wenn Jod zu Alkali kommt. Jedoch bot uns die zuletzt dargestellte Jodverbindung darum ein besonderes Interesse, weil sie als Ausgangspunkt diente, um die wahre Constitution jener Jodsauerstoffverbindung zu ergründen.

Es wurden mittelst übermangansaurem Kali zwei verschiedene Lösungen des Jodoxyds dargestellt.

a) 10 C.C. erforderten bei directer Titrirung 5,2 C.C. Zinnlösung.

20 C.C. mit Benzol geschüttelt, bis alles Jod entzogen, erforderte die unten befindliche JO_5lösung beim Titriren 3,5 C.C. Zinnlösung.

b) 50 C.C. direct titrirt = 23,3 C.C. Zinnlösung.
50 C.C. nach der Behandlung mit Benzol = 6,6 C.C.

Das Gesammtoxydationsvermögen verhält sich zum Oxydationsvermögen der nachstehenden Jodsäure:

$$\text{nach } \left.\begin{array}{l} a) = 5{,}2 : 1{,}75 \text{ d. i. } = 10 : 3{,}36 \\ b) = 23{,}3 : 6{,}6 \quad \text{„} \quad = 10 : 2{,}83 \end{array}\right\} = 10 : 3{,}09.$$

Wurde die Flüssigkeit mit Quecksilber geschüttelt, so war nach wenigen Minuten das Oxydationsvermögen völlig entzogen, ein Beweis, dass JO_5 nicht primär vorhanden ist (JO_5 in saurer Lösung wirkt auf Quecksilber sehr langsam ein).

Es ist somit unzweifelhaft, dass die Verbindung einem Suboxyd des Jods entspricht, und nach obigen Verhältnissen ist die *allein mögliche* Formel $= J_3O$, denn $5J_3O$ geben bei der Reduction in alkalischer Lösung $JO_5 + 14$ Jod, welcher Gleichung die Oxydationswerthe 20 : 6 entsprechen, welche mit denen, die die Analyse ergab, genau übereinstimmen.

Diese Formel J_3O, welche der chemischen Welt auf den ersten Blick vielleicht wenig behagen wird, verliert ihr wunderliches Ansehen gänzlich, wenn man dieselbe etwas genauer ins Auge fasst. Wir sind der Meinung, dass diese Verbindung ihren rationellen Ausdruck hat in der Formel $JO + 2$ Jod. Ohne diese 2 Aequivalente Jod, die durch Chlor zum Theil ersetzt werden können, kann die Verbindung JO nicht existiren.*) Alle Reactionen lassen sich dann begreifen, indem die Reactionen des Jods bei Gegenwart dieser Verbindung maskirt sind.

In saurer, sowie in alkalischer Lösung zerfällt die unterjodige Säure sofort, wenn irgend ein Agens zugesetzt wird, welches das Jod hinwegnimmt.**) In alkalischer Lösung bildet die Verbindung $JO + 2J$ sofort ein Salz, KO, JO, was nur so lange existirt, als die 2 Aequivalente Jod sich im freien Zustand halten können; sobald das Alkali so stark im Ueberschuss ist, dass das Jod damit in Verbindung treten muss, so beginnt auch gleichzeitig die Verbindung KO, JO in $KOJO_5$ und KJ zu zerfallen. Dasselbe findet statt, wenn in der alkalischen Lösung das freie Jod durch Benzol, SnCl

*) Dennoch beweist das Nichteintreten der Jodamylonreaction, dass der Körper J_3O nicht aus JO und J_2 neben einander besteht. Es existirt zwischen JO und J_2 ein *gewisser Zusammenhang*, welche Vermuthung wir um so mehr hegen, als die Verbindung J_3O mit salpetersaurem Silberoxyd einen eigenthümlichen bestimmten Niederschlag gibt, der genau die Farbe des vom Licht bestrahlten Jodsilbers besitzt.

**) Die früher beschriebenen Verbindungen des Chlorjods verhalten sich alle negativ. Es sind alle Verbindungen von JO mit 2 Aeq. Chlor oder Jod. Auch die wasserfreie Verbindung JCl_3 zerfällt mit Wasser in JO und Cl + Jod.

SO_2 u. s. w. beseitigt wird. Sogar die Stärkelösung ist in der alkalischen Lösung fähig, das freie Jod zu entziehen. Auch durch längere Berührung des anfangs freien Jods mit dem Alkali tritt allmählich Zersetzung des KOJO ein, indem das freie Jod sich den Ansprüchen des Alkalis nicht mehr entziehen kann. Ebenso unterstützt Wärme die JO_5bildung, indem sie die Wirkung des Alkalis erhöht. Der Prozess, der stattfindet, wenn Jod und Alkali sich treffen, ist wieder in der ersten Phase $= 2NaO + 4J = NaJ + NaOJO + 2J$. Das überschüssige Alkali entzieht nur langsam diese 2 Aeq. Jod und dann gehen in der zweiten Phase zwei Processe nebeneinander und zwar

1) die Wiederholung des ersten Processes zwischen Jod und NaO,

2) der Process $3NaO, JO = NaO, JO_5 + 2NaJ$.

Da bei 2) Jodnatrium entsteht, und dieses mit noch vorhandenem NaO, JO nur dann zusammen existiren kann, wenn die Flüssigkeiten stark alkalisch sind, so wirkt der Process 2) wieder hemmend zurück auf den ersten. Wir werden auf diesen Conflict der verschiedenen Affinitäten unten zurückkommen.

Dass aus einer neutralen Lösung des Jodkaliums durch chemisch reines Bleihyperoxyd das Jod ausgeschieden wird, und man so eine Flüssigkeit erhält, die Jod und KO neben einander enthält, war eine Beobachtung, die wir schon vor Jahren gemacht hatten. Es war uns desshalb nicht mehr so auffallend, als wir bei obigen Versuchen beobachteten, dass freies Jod mit einer nicht unbedeutenden Menge Alkali versetzt werden kann, ohne seine Reaction auf Stärkelösung u. s. w. einzubüssen, sobald eine gewisse Menge Jodkalium zugegen ist.

Um diess Verhalten uns völlig aufzuklären, haben wir jedoch noch einige Versuche über das Verhalten des Jods zu Alkalien, bei Gegenwart von Jodkalium und Stärkelösung, angestellt.

10 Grm. Stärke wurden mit 500 C.C. Wasser zur Lösung gekocht. Die Jodlösung enthielt 5 Grm. Jod mittelst KJ zu 1 Liter gelöst. Die Natronlauge enthielt in 100 C.C. = 0,93 Grm. NaO. Die Jodkaliumlösung enthielt in 100 C.C. = 10 Grm. KJ.

1. *Einfluss der Stärke.*

½ Liter Wasser, 10 C.C. Stärkelösung und 1 C.C. Jodlösung erforderten zur Entfärbung 5,5 C.C. Natronlauge.

½ Liter Wasser, 25 C.C. Stärkelösung und 1 C.C. Jodlösung erforderten zur Etntfärbung 7 C.C. Natronl.

½ Liter Wasser, 50 C.C. Stärkelösung und 1 C.C. Jodlösung erforderten zur Entfärbung 12 C.C. Natronl.

½ Liter Wasser, 100 C.C. Stärkelösung und 1 C.C. Jodlösung erforderten zur Entfärbung 15 C.C. Natronlauge.

Man ersieht, von welchem bedeutenden Einfluss die Menge der Stärke ist. Je mehr Stärke, um so fester wird das Jod gebunden, und um so mehr Alkali ist nöthig, diese blaue Verbindung aufzuheben. — Schon vor einiger Zeit hat Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 85) auf den Einfluss der Stärke bei der Jodamylonreaction aufmerksam gemacht. Derselbe fand diese Reaction um so intensiver, je mehr Stärke zugegen war.

Wir haben auch direct nachgewiesen, dass, um so mehr Stärke in einer Lösung vorhanden, um so mehr Jod angezogen wird.

0,0407 Grm. Stärke mit Wasser zur Lösung gekocht, dann 20 C.C. titrirte Jodlösung hinzu und nun alles mittelst Weingeist zu ¼ Liter verdünnt gab einen tiefblauschwarzen Niederschlag in einer gelb gefärbten Flüssigkeit. Durch Zurücktitriren der filtrirten Lösung ergab sich im Niederschlag ein Gehalt an Jod = 0,03732 Grm.

In einem 2. Versuche wurden 0,2938 Grm. Stärke unter ganz denselben Umständen behandelt, und der Niederschlag enthielt 0,0933 Grm. Jod.

Es ergiebt sich hieraus:

1) Je mehr Stärke, desto mehr Jod wird einer Jodlösung entzogen.

2) Jod und Amylon verbinden sich nicht in äquivalenten Verhältnissen.

Die sonst üblichen Verwandtschaftsvorgänge finden nicht bei der Einwirkung von Jod, Stärke und Alkali statt. Wenn z. B. in 1 Liter Wasser mittelst 1 C.C. Jodlösung die Amylonreaction hervorgerufen ist und nun 15 C.C. Natron nöthig sind, um diese Reaction verschwinden zu machen, so sollte man denken (gemäss unseren jetzigen Begriffen der chemischen Affinität), dass wenn man umgekehrt zu 1 Liter Wasser vorab 15 C.C. Natron zusetze, auch nunmehr 1,5 C.C. Jodlösung völlig genügen würden, die blaue Reaction zu erzeugen. Dem ist aber nicht so. Man hat das 10fache an Jodlösung nöthig, um eine Färbung zu erzielen. Es ist uns diess Verhalten ein Beweiss, dass die Jodamylonreaction auf Flächenanziehung beruht. Die einmal erzeugte Jodstärke ist durch Flächenanziehung so innig verbunden, dass sie bedeutend mehr Alkali zur Aufhebung verlangt als nöthig ist, dieselbe Reaction unter denselben Verhältnissen zu erzeugen, wenn das Alkali vorher zugesetzt wird.

2) *Einfluss des Jodkaliums.*

½ Liter Wasser, 5 C.C. Stärkelösung und 1 C.C. Jodlösung erforderten zur Entfärbung 4,7 C.C. Natronl.

½ Liter Wasser, 5 C.C. Stärkelösung, 1 C.C. Jodlösung und 2,5 C.C. Jodkalium erforderten zur Entfärbung 13,0 C.C. Natronl.

½ Liter Wasser, 5 C.C. Stärkelösung, 1 C.C. Jodlösung und 5 C.C. Jodkalium erforderten zur Entfärbung 20 C.C. Natronl.

½ Liter Wasser, 5 C.C. Stärkelösung, 1 C.C. Jodlösung und 10 C.C. Jodkalium erforderten zur Entfärbung 30 C.C. Natronl.

Dieser bedeutende Einfluss des Jodkaliums erklärt sich durch das Entstehen von NaOJO bei diesen Versuchen.

Es ist schon oben gezeigt worden, dass, wenn man zu einer alkalischen Lösung, die JO enthält, Zinnsalz zufügt, der grösste Theil der Säure zu JO_5 und JH zerfällt und

nur ein kleiner Theil Jod durchs SnCl gemessen wird. Wurde dagegen vor dem Zusatz des SnCl Jodkalium zugesetzt, so wird ein Theil des NaO, JO zerlegt, indem Jod in Freiheit gesetzt wird. Es konnte nun eine grössere Menge Jod durch das Zinnchlorür gemessen werden. Diese Menge freien Jods steigt mit dem Zusatz des Jodkaliums. Die unterjodige Säure kann also in alkalischer Lösung neben Jodkalium, wenn es eine gewisse Grenze überschreitet, nicht mehr existiren*), und um so mehr JO wird zerlegt, als mehr Jodkalium vorhanden. Die Zersetzung entspricht der Formel:

$$KJ + NaOJO = NaO + KO + J.$$

Es wird also hierbei Alkali in Freiheit gesetzt, was nicht mehr aufs Jod einwirken kann, weil eben Jodkalium, wie oben gezeigt worden, das freie Jod gegen die Wirkung des Alkalis schützt, oder vielmehr die Entstehung neuer Mengen JO (durch Alkali und Jod) nicht zulässt.

Es ist in einer solchen Flüssigkeit daher ein Gleichgewichtszustand zwischen den Körpern NaO, J, JO und KJ entstanden, der aber nur einer geringen Erschütterung bedarf, um neue Reactionen zu veranlassen.

So wird die hemmende Wirkung des Jodkaliums au die Reaction des Alkalis auf Jod, paralysirt durch Zusatz von fernerem Alkali. Diess reagirt auf die Stabilität der JO, und schützt durch seine Masse die unterjodige Säure gegen die Angriffe des Jodkaliums, und zwingt zugleich das freie Jod mit dem Alkali selbst in Wechselwirkung zu treten.

Dieser Process, der vor sich geht, wenn Jod und Alkali sich treffen, und der warscheinlich auch stattfindet, wenn Chlor und Brom zu den Alkalien zugefügt werden, enthält im ersten Act, wenn das Alkali vorwaltet, die Körper: Jodkalium, J, KO und KO, JO nebeneinander, daher die alkalische Reaction, daher der Jodgeruch, daher die Reactionen auf freies Jod.

*) Die JO_5 zerlegt sich in alkalischer Lösung nicht mit KJ.

Die Reactionen dieser 4 Körper gehen nun weiter durch folgende Umstände getrieben.

1) *Zeit.* Durch längeres Zusammensein von Jod und Kali werden beide allmählich zur Vereinigung gezwungen und in Folge dessen wird die Verbindung KO, JO, die ohne freies Jod nicht lange existiren kann, zur Zersetzung veranlasst, nach der Gleichung: $3KO, JO = KO, JO_5 + 2KJ$.

2) *Alkali.* Das Kali, indem es Jod bindet, erzeugt zugleich Jodkalium. Dieses wirkt wieder zersetzend auf einen Antheil primären KO, JO. Zugleich wirkt das Alkali aber auch auf die Stabilität der unterjodigen Säure, daher auch bei sehr grossem Ueberschuss von Alkali, das KO, JO ohne Gegenwart von freiem Jod vorübergehend existiren kann.

3) *Wärme.* Indem die Wärme die Affinität des Alkalis erhöht, wirkt sie gleichbedeutend mit dem Fall 2.

4) Jod veranlasst nur die Wiederholung der angeführten Processe.

5) Setzt man während dieser Vorgänge irgend ein Reagens zu, was den Gleichgewichtszustand jener Körper nur im geringsten stört, so wird dadurch der Endprocess, d. h. die Bildung von Jodkalium und jodsaurem Kali, bedeutend beschleunigt.

Der ganze Process ist, wie man sieht, ein fortwährender Wechsel von Störung und Wiederherstellung eines Gleichgewichtszustandes.

XXXIII.
Ueber Wolframverbindungen.

Von

Vincenz Forcher.

(Im Auszuge aus den Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. 44. Bd.)

Die folgende Arbeit über Wolfram hatte zunächst eine Revision des bereits Bekanntem zum Zwecke.

Ich wurde dabei theilweise von anderen Chemikern überholt, wie diess namentlich bei der Untersuchung von Riche*) über die Chloride des Wolframs u. s. w. der Fall ist, deren Ergebniss bezüglich der Chloride mit meiner Untersuchung übereinstimmt. Ferner hatte ich die Darstellung und Untersuchung der Metawolframsäure und ihrer Salze schon abgeschlossen, als Scheibler's Abhandlung**) über diesen Gegenstand erschien.

Da aber meine Untersuchungen die Arbeiten der oben erwähnten Chemiker so wie anderer, die sich früher mit Wolframverbindungen beschäftigen, theils bestätigen und vervollständigen, theils berichtigen, auch manches Neue bieten, glaube ich das Wesentliche der von mir erzielten Resultate in Folgendem veröffentlichen zu sollen.

Die Wolframsäure wurde theils aus vorhandener kalkhaltiger WO_3 durch Auflösen in Ammoniak und Rösten des Ammonsalzes dargestellt, theils aus Wolframerz frisch gewonnen, indem ich behufs dessen entweder fein geriebenes Erz längere Zeit mit ClH unter Zusatz von NO_5 digerirte, und das so erhaltene Wolframsäurehydrat durch Waschen von anhängender Säure befreite oder in schmelzendes NaO, CO_2 so lange fein gepulvertes Wolframerz eintrug, als noch Aufbrausen erfolgte, das Schmelzen noch 2 Stunden fortsetzte, das Natronsalz der WoO_3 krystallisiren liess und daraus durch eine starke Säure Wolframsäurehydrat ab-

*) Dies. Journ. LXIX, 10.

**) Dies. Journ. LXXX, 204.

schied, welches, durch Decantiren gewaschen, nur durch eine kleine Quantität Natron verunreinigt war. Nach ersterer Methode erhielt ich 55 p.C. reine Säure.

Ein Versuch, angestellt nach der Angabe Wöhlers*) aus der Lösung des Geschmelzes von Wolframerz mit KO, CO_2 durch Salmiakstücke schuppenförmiges wolframsaures Ammon abzuscheiden, und daraus durch Rösten eine Säure darzustellen, die sich leicht durch H zu Metall reduciren lässt, gab, mit NaO, CO_2 statt KO, CO_2 durchgeführt, eine grüne natronhaltige Säure, die sich im Wasserstoffstrome meist in das von Wöhler entdeckte goldbraune Natron-Wolframoxydsalz verwandelte; nur ein geringer Theil ward zu Metall reducirt.

Zur Darstellung von reinem Woframmetall wurde die Säure im Wasserstoffstrome in einer Glasröhre reducirt. Das Metall zu WoO_3 verbrannt ergab folgende Gewichtsvermehrungen:

I. 1,688 Grm. Metall gaben 2,121 Grm. WoO_3, mithin 0,433 Grm. Gewichtszunahme.

II. 1,429 Grm. Metall gaben geglüht 1,790 Grm. WoO_3, mithin 0,361 Gewichtszunahme.

Gefunden.		Berechnet.
I.	II.	O.
20,41	20,16	20,68

Die Sauerstoffaufnahme verglichen mit der berechneten zeigt, dass das Metall rein war, und es lässt sich trotz gegentheiliger Behauptungen auch in Glasröhren, wenn sie nur strengflüssig sind, ein von niederen Oxydationsstufen freies Wolframmetall darstellen.

Das Metall war ein schwarzgraues Pulver in mehreren dunkleren und lichteren Schattirungen, ohne Glanz, von grossem specifischen Gewicht, durch Säuren wie Alkalien, sowie an der Atmosphäre unveränderlich.

Chlorwolfram.

Die Angaben über die Chlorverbindungen des Wolframs und dessen Oxychloride enthalten viel Widersprechendes,

*) Pogg. Ann. LXXVIII.

so dass eine Wiederholung der betreffenden Versuche nothwendig erschien.

Diese Wiederholung führte im Ganzen zu denselben Resultaten wie jene von Riche.

Ich begann mit dem Verbrennen von Wo in Chlorgas. Es ward eine dünne Schicht Wolframmetall in einer getrockneten Glasröhre von 10—15 Mm. Durchmesser, die mit 4—5 Einschnürungen versehen war, ausgebreitet, darüber trockne Kohlensäure geleitet und die Röhre durch Erwärmen von Feuchtigkeit befreit; hierauf ein getrockneter Chlorstrom eingeführt, und als die Glasröhre mit Cl erfüllt war, der die Metallschichte enthaltende Theil der Röhre erhitzt, worauf das Wo mit röthlichem Lichte in Chlorgas verbrannte, sich jedoch nur Anfangs leichte röthlichgelbe Flocken untermischt mit feinen Büscheln zinnoberrother Nadeln zeigten, während die Hauptmenge eine dunkelviolette Masse bildete, die theilweise in feinen Schuppen sich an den kälteren Theil der Röhre anlegte, theilweise zu dichten glänzenden Ringen und Krusten von metallischem Aussehen sublimirte, bei erhöhter Temperatur zu schwarzen Tropfen schmolz und in tiefrothen Dampf sich verwandelte.

Im Verlaufe der Verbrennung liess sich davon durch Sublimation eine leichter schmelzbare Verbindung abscheiden, in prächtig purpurrothen Nadeln, die sich theils an die Wand anlegten, theils unmittelbar aus dem Dampfe zu Gruppen vereint krystallisirten.

Dann ward, um die Versuche Malaguti's und v. Borch' zu wiederholen, graues graphitähnliches Schwefelwolfram (WoS_2), das ich mir nach der von Berzelius angegebenen und v. Borch bewährten Methode, durch dreistündiges Erhitzen eines Gemenges von 50 Grm. WoO_3 und 300 Grm. Zinnober bereitet hatte, in Cl erhitzt; es bildeten sich ohne Lichterscheinung zuerst röthlichgelbe Flocken, röthliche Tropfen von Chlorschwefel, und dann jene schon oben bei Wo erwähnte dunkelrothe Verbindung in schönen Krystallen, begleitet von einer geringen Menge der schwerschmelzbaren violetten Masse, die vorzüglich beim Verbrennen von Wo in Cl entsteht. Ferner wurde WoO_2 in eben dieser Weise in hoher Temperatur zusam-

mengebracht, und dadurch grösstentheils das schon von Wöhler und H. Rose bemerkte schuppenförmige gelbe Chlorid erhalten, das bei plötzlicher Hitze sich leicht zersetzend, von einer reichlichen Bildung der zinnoberrothen, in Nadeln krystallisirenden Chlorverbindung begleitet wurde, derselben, die auch in Folge von Feuchtigkeitsspuren anfangs der Verbrennung von Wo und WoS_2 in Cl aufgetreten war. Gemenge von WoO_3 und Kohle, früher im Kohlensäurestrom getrocknet und calcinirt; blaues Wolframoxyd (WoO_2, WoO_3) allein und mit Kohle gemischt gaben in Chlorgas erhitzt ein ähnliches Resultat. Als aber in einer schwerschmelzbaren Glasröhre, deren vorderer Theil eine längere Schichte ausgeglühter Kohlenstücke enthielt, ein Gemenge von WoO_3 mit dem fünffachen Gewichte feiner Kohle (Zuckerkohle) ausgebreitet, das Ganze behutsam in einem Strome trockner Kohlensäure von Feuchtigkeit befreit, dann die vorgelegten Kohlenstücke zum Glühen gebracht, trocknes Chlorgas durchgeleitet und das calcinirte Gemenge allmählich der Hitze eines Verbrennungsofens ausgesetzt wurde, bildeten sich nur anfangs einige gelbliche Flocken, dann aber trat die dunkelrothe Chlorverbindung, theils in Nadeln fein vertheilt, theils zu bräunlichrothen Massen zusammengeschmolzen auf; auch feine Schuppen der dunkelvioletten Verbindung wurden bemerkt.

Bei diesen Versuchen hatte ich vier in ihren Farben von einander wohl unterschiedene Verbindungen kennen gelernt; sie wurden durch wiederholtes Sublimiren im Chlorstrome gereinigt und in zugeschmolzenen Röhren, um sie vor der zersetzenden Feuchtigkeit der Luft zu schützen, für die Analyse aufbewahrt. Die eine von dunkelvioletter Farbe und metallischem Aeussern ward als $WoCl_3$ analytisch festgestellt; die andere in dunkelrothen Nadeln war identisch mit Malaguti's intermediärem Chlorid; die dritte in zinnoberrothen Nadeln, von v. Borch für $WoCl_2$ erklärt, erwies sich als der Formel $WoCl_2O$, wie schon Borch's Analyse dazu besser passt, entsprechend und die vierte in citronengelben Schuppen war schon von H. Rose als ein Biacisuperchlorid ($2WoO_3, WoCl_3$) erkannt worden,

so dass wir nun mit Bestimmtheit 4 Chlorverbindungen des Wolframs kennen, wovon zwei Oxychloride sind:

das violette Chlorid	$WoCl_3$,
„ dunkelrothe intermediäre Chlorid	$WoCl_2, WoCl_3$,
„ zinnoberrothe Oxychlorid	$WoCl_2O$,
„ citronengelbe Oxychlorid	$WoClO_2$.

Eine Verbindung, die weniger Cl als 3 Moleküle auf ein Molekül Wolfram enthält, darzustellen, waren meine Bemühungen fruchtlos, während Riche die Existenz einer solchen behauptet.

$WoCl_3$.

Es entsteht vorzüglich durch Verbrennen von Wo in Chlor, in geringerer Menge beim Erhitzen von WoS_2 in Cl, und lässt sich, da es erst bei 180° schmilzt, durch Wegsublimiren der leichter schmelzbaren Chloride, die es begleiten, ganz rein darstellen. Im reinen Zustande bildet es entweder in feiner Vertheilung schöne dunkelviolette Schuppen oder, wie meistentheils, geschmolzene Krusten und Ringe, die an den Wänden der Glasröhre haften, von schwärzlich grauer Farbe und bläulich metallisch glänzendem Schimmer. Durch sehr langsames vorsichtiges Sublimiren bei einer den Schmelzpunkt wenig übersteigenden Temperatur wurde dieses Chlorid auch krystallisirt erhalten in schwärzlich violetten Nadeln von metallischem Ansehen, die an das krystallisirte Silicium erinnern.

Andauernd erhitzt schmilzt es zu einer schwarzen Flüssigkeit, die siedet und sich in einen tiefrothen Dampf verwandelt, der an dem kälteren Theile der Röhre zu metallischen Massen erstarrt; nur allmählich erwärmt verflüchtigt es sich, ohne flüssig zu werden, worauf es sich dann zu den oben erwähnten dunkelvioletten Schuppen verdichtet.

Bei Zutritt der Luft erhitzt, verwandelt es sich in flockiges zinnoberrothes $WoCl_2O$, und dann in zarte baumwollähnliche weisslichgelbe Flocken von $WoO_3, 2HO$. An feuchter Luft zersetzt es sich erst nach einigen Stunden vollständig in ClH und $WoO_3, 2HO$, dabei allmählich alle Zwischenfarben vom Violett des Chlorids bis in das Gelb-

lichgrün des Wolframsäurehydrats annehmend. Mit Wasser zusammengebracht giebt es ClH und $WoO_3, 2HO$, das anfangs weisslichviolett, bald weisslichgelb wird. In Alkalien löst sich das Chlorid zu wolframsauren Salzen, und die Lösung, welche oft von einer Spur zersetztem beigeschlossenen $WoCl_2, WoCl_3$ vorübergehend bläulich gefärbt erscheint, wird durch Erwärmen nicht verändert. Mit Alkohol giebt es blaues Oxyd und Chloräthyl, welches erstere an der Luft ziemlich bald sich zu WoO_3 oxydirt.

Um die Formel der reinen Verbindung zu finden wurden verschiedene Methoden der Analyse versucht, da aber die Wolframsäure aus ihren Verbindungen durch verschiedene Fällungsmittel nie vollständig in Form eines Salzes abgeschieden werden kann, so blieb nur die Methode der Analyse durch Wasserzersetzung übrig. Das zur Analyse besonders ausgewählte reine Material war in Glasröhren eingeschmolzen, welche an der lang ausgezogenen Spitze auf passende Weise schnell abgebrochen werden konnten, wo dann die zu analysirende Verbindung, um nicht in Berührung mit der feuchten Luft Zersetzung zu erleiden, schnell in ein gewogenes mit Wasser gefülltes verschliessbares Pyknometerfläschchen gebracht wurde, um dann, wenn auch bereits durch Wasser zersetzt, doch genau gewogen zu werden. Das gebildete Wolframsäurehydrat wurde abfiltrirt, mit Wasser, dem einige Tropfen chlorfreier NO_5 beigemischt waren, gewaschen, und im Filtrat das Chlor als Chlorsilber bestimmt, während das Wolframsäurehydrat in Ammoniak gelöst, langsam in der Platinschale verdampft, geglüht und als WoO_3 gewogen ward.

Die Analyse des violetten Chlorids ergab:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
Wo	92,0	46,42	46,69	46,92	46,60
Cl_3	106,2	53,58	52,97	53,12	—
	198,2	100,00			

$WoCl_2$, $WoCl_3$.

Dieses schon von Malaguti erwähnte und analysirte intermediäre Chlorid tritt in grösserer Menge beim Verbrennen von Wo in Cl auf, so wie in geringerem Masse

bei dem von WoS_2 in Cl, beide Male mit $WoCl_3$ gemengt, von welchem es sich eben so wie von dem durch allfällige Feuchtigkeit zugleich entstandenen zinnoberrothen Oxychlorid durch Sublimation trennen lässt, da sein Siedepunkt annähernd in der Mitte zwischen denen beider liegt. Ausserdem bildet es sich auch in ziemlicher Menge, wenn man über die von Wöhler*) entdeckte Stickstoff-Wolframverbindung, die man durch gleichzeitiges Verdampfen von $ClNH_4$ und $WoCl_3$ erhält, und die in ihrem halbmetallischen Aussehen an die Leuchtgaskohle erinnert, trocknes Chlorgas leitet bei geringer Erwärmung. Einer anderen Entstehung beim Erhitzen eines Gemenges von WoO_3 und viel Kohle, wo noch Kohlenstücke vorgelegt waren, im Chlorstrome wurde bereits früher gedacht.

Die Farbe des Chlorids ist dunkelroth in mehreren Schattirungen je nach seiner Vertheilung, so in feinen Nadeln, der Chromsäure ähnlich mit einem Stich ins Bräunliche; in grösseren Krystallen dunkelpurpurroth und in geschmolzenen Massen fast schwärzlich roth mit metallischem Schein.

Es erscheint meist krystallisirt; entweder in kurzen feinen Nadeln, die sich vielfach durchkreuzend zu dichten Flocken zusammenballen, oder in langen dünnen glänzenden nadelförmigen Krystallen, die theils, ohne sich zu verfilzen, mehr einzeln von einer Seite der Röhre zur anderen reichen, theils zu baumartigen Verzweigungen vereinigt die Wand der Röhre innen bekleiden. In grösserer Menge und durch allzu schnelle Sublimation erhält man es meist nur als geschmolzene Kruste.

Es ist flüchtiger als das violette und wird nur von dem zinnoberrothen an Flüchtigkeit übertroffen, schmilzt zu tiefrothen Tropfen, und sein Dampf, der dem der salpetrigen Säure gleicht, verdichtet sich schnell zu jenen zarten krystallinischen Gebilden, deren ich oben gedacht.

An der feuchten Luft wird es je nach dem Grade seiner Vertheilung mehr oder minder rasch in gelblichgrünes Wolframsäurehydrat (WoO_3, 2HO) umgewandelt. Mit

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CV.

Wasser zusammengebracht werden die feinen Krystalle zuerst unter Zischen bläulichgrün, dann ziemlich bald grünlichgelb: ($WoO_3, 2HO$). In Alkalien löste es sich unter etwas Wasserstoffentwickelung allmählich auf, wobei vorübergehend eine blaue Färbung bemerkt wurde; die Lösung enthält wolframsaures Alkali und wird durch Erwärmen nicht verändert. Das aus WoO_3 und Kohle dargestellte Chlorid in dunkelrothen geschmolzenen Massen und Rinden gab mit Wasser eine tief indigoblaue Flüssigkeit, so gefärbt von fein vertheiltem blauen Wolframoxyd, das sich feucht auf dem Filter bald höher zu Wolframsäure oxydirte, die abfiltrirte farblose Flüssigkeit enthielt noch eine Spur WoO_3 durch ClH und Zn nachweislich. An feuchter Luft wurden diese Massen unter Bildung von ClH allmählich an der Oberfläche dunkelblau, während das Innere länger der Zersetzung widerstand. Mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit gaben sie unter Zischen und Erhitzen eine tiefblaue Flüssigkeit, die aus wolframsaurem Ammon und suspendirtem blauen Wolframoxyd bestand.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.		Gefunden.	
Wo_2	184,0	50,97	50,61	50,85
Cl_5	177,0	49,03	47,89	—
	361,0	100,00		

$WoCl_2O$.

Diese Verbindung, der man früher die Formel $WoCl_2$ zutheilte, war schon länger bekannt, und man erklärte ihre Entstehung beim Erhitzen des citronengelben Biacisuperchlorids durch ein Zerfallen desselben ($WoCl_3, 2WoO_3$) in der Wärme in $WoCl_2$, Cl und $2WoO_3$. Indem sich dieses Chlorid allerdings vorzüglich beim stärkeren Erwärmen des gelben Oxychlorids ($WoClO_2$) nach dem Schema: $2WoClO_2 = WoCl_2O + 2WoO_3$ bildet, so ist doch zu seiner Hervorrufung, wie mich directe Versuche lehrten, nicht so sehr eine besonders hohe Temperatur als vielmehr eine plötzliche Steigerung der Hitze über 140° C. nothwendig. Alle jene Methoden, die man zur Darstellung von $WoClO_2$ anwendet, bringen auch die Bildung des zinnoberrothen Oxychlorids mit sich, welches andererseits auch beim Verbrennen

von Wo und WoS_2 in Cl auftritt, sobald nicht alle Feuchtigkeit und Sauerstoff gänzlich hintangehalten sind, was kaum zu erreichen ist.

Seine Farbe ist roth wie Zinnober, ja zuweilen wie Scharlach; in feineren Nadeln ist sie lichter, ja bei den aus zarten Krystallen zusammengeballten Flocken tief orangegelb, in geschmolzenen Rinden carminroth.

Seine Krystalle von seltener Schönheit vereinen sich bald zu einem Haufwerke von flimmernden feinen Nadeln, die strahlenförmig nach innen gewendet eine kleine Röhre bilden; bald überziehen sie, sich mannigfaltig verwebend, die innere Wand der Glasröhre mit einem zarten Geflechte von kurzen glänzenden Prismen.

Es schmilzt am leichtesten von allen Chloriden, indem es einen tief rothgelben Dampf bildet, der sich dann unmittelbar zu Krystallen verdichtet. Aus einer blos an einem Ende zugeschmolzenen Röhre verdampft, entweichen schwere röthliche Dämpfe, die sich an der Atmosphäre in zarte Flocken, leicht wie Baumwolle umwandeln; diese sind gelblichweisses in Alkalien leicht lösliches Wolframsäurehydrat ($WoO_3, 2HO$), das in dieser feinen Vertheilung durch den organischen Staub bald grünlich wird. An feuchter Luft zersetzt sich das Chlorid nahezu augenblicklich in Dämpfe von ClH und gelbes Wolframsäurehydrat ($WoO_3, 2HO$), das dann dem Chloride pseudomorph ist. Mit Wasser liefert es gleichfalls unter Zischen Wolframsäurehydrat und mit Alkalien wolframsaure Salze.

Die Analyse gab:

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.
Wo	92,0	53,86	54,19	53,68	53,79
Cl_2	70,8	41,45	41,17	41,21	—
O	8,0	4,69	4,74	5,11	—
	170,8	100,00	100,00	100,00	

$WoClO_2$.

Diese Verbindung wird am leichtesten erhalten durch Erhitzen von WoO_2 in Chlorgas, unter allmählicher Steigerung der Hitze, da das Oxychlorid einen sehr hohen Schmelzpunkt hat. Auch ein Gemenge von WoO_3 und

Kohle gab, früher im Kohlensäurestrom calcinirt, wie erwähnt, viel $WClO_2$, besonders wenn Kohle und WoO_3 in dem Verhältnisse 5 : 1 oder 4 : 1 sind; ich versuchte folgende Mischungsverhältnisse wie 1 : 2, 1 : 1, 3 : 1, 4 : 1 und 5 : 1 und erhielt stets gelbes $WoClO_2$, die grösste Ausbeute in obengenannter Mischung. Auch blaues Oxyd gab sowohl allein als auch mit Kohle gemischt und calcinirt diese Verbindung; ja ich erhielt selbe auch, obgleich verunreinigt und spärlich, als ich durch eine Notiz von Beringer*) bewogen, über erhitztes fein gepulvertes Wolframerz trocknes Chlorgas leitete.

Seine Farbe wechselt von blass citnonengelb bis ins Dunkelgoldgelbe. Nur zuweilen tritt es in Form von dünnen Flocken auf; meist bildet es glänzende Schuppen, die entweder gross und ausgebildet sich an den kalten Stellen der Röhre zu sternförmigen Gruppen vereinen, wobei sie mit dem breiteren Theile an der Wand haftend die Spitzen strahlenförmig nach innen wenden, oder klein und zart wie feiner Staub sich zu dichten knolligen Massen zusammenballen.

Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch und Versuche selben zu bestimmen, indem eine kleine Menge Oxychlorids in einer dünnen Glasröhre mit angeblasener Kugel und fein ausgezogenem Ende im Luftbad bis zur Dampfbildung erhitzt wurde, gaben den Schmelzpunkt des Chlorids, wo es sich in tief weingelben Dämpfen, die sich bald zu schönen goldgläzenden Schuppen verdichten, verflüchtigt zwischen 265—267° C. liegend an.

An feuchter Luft verändert es sich besonders in grösseren Klumpen ziemlich langsam zu $WoO_3, 2HO$; mit Wasser zersetzt es sich schneller zu schöngelbem $WoO_3, 2HO$ und ClH. In Alkalien löst es sich in der Kälte langsam, schneller in der Wärme zu wolframsaurem Salz.

Die Analyse gab:

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXV.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.
Wo	92,0	64,16	64,30	64,49
Cl	35,4	24,68	24,22	—
O_2	16,0	11,16	11,48	—
	143,4	100,00	100,00	

Meine Versuche zur Darstellung einer chlorärmeren Verbindung ($WoCl_2$) ergaben kein befriedigendes Resultat. Violettes Chlorid ($WoCl_3$) wurde in eine trockene, mit einer feinen Spitze versehene Röhre gebracht, darüber sehr sorgfältig getrocknetes Wasserstoffgas geleitet und die Röhre im Luftbade gleichförmig durch mehr als 12 Stunden einer Temperatur von 160—170° C. schliesslich bis 190° ausgesetzt; es entwich reichlich ClH, und die Röhre enthielt im kälteren Theile meist einen feinen Beschlag und nadelförmige Krystalle von braunrother Farbe als $WoCl_3$, $WoCl_2$ erkannt, und war stellenweise mit einem dünnen spiegelnden Ueberzug von dunkelgrauem Wolframmetall bedeckt; nur zwei Mal erhielt ich zugleich grauschwarze glänzende Nadeln, die auf analytischem Wene sich als $WoCl_3$ erwiesen; Riche will auf diesem Wege $WoCl_2$ als eine braunschwarze Masse erhalten haben, giebt aber über die dazu nöthige Temperatur u. s. w. nichts Näheres an. Nachdem diese Versuche nicht zum Ziele geführt, wurde reines Wolfram mit sorgfältig dargestelltem Calomel, beide vollkommen trocken, gemengt und in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit im Oelbade erwärmt, nach dem Beispiele Blomstrand's*), der dieses Verfahren mit Vortheil bei der Darstellung ähnlicher Haloidverbindungen des Molybdäns angewendet hatte; doch bei Wolfram gab es kein Resultat. An das Studium der Chlorverbindung schloss sich naturgemäss die Untersuchung der durch ihre Zersetzung entstandenen Wolframsäure an, wo ich Riche's Behauptung, dass bei Zerstörung der Chloride durch Wasser ClH und Wolframsäurehydrat entstehe, auf dem Wege der Analyse bestätigt fand, indem selbst die durch Verdampfen von WCl_2O an der Luft erhaltenen Flocken, trotz ihrer eigenthümlichen Entstehungsweise ein Hydrat waren.

---

*) Dies. Journ. LXXII.

Von allen Chloriden wurden reine Proben an feuchter Luft zersetzt, das so erhaltene fragliche Wolframsäurehydrat in einer von Feuchtigkeit gut befreiten Glasröhre bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit einem Strome trockener Kohlensäure ausgesetzt, um allfällig äusserlich anhängende Feuchtigkeit wegzuführen, dann im Platintigel eine gewogene Menge geglüht, bis das Gewicht constant blieb und daraus der Wassergehalt bestimmt.

Die Ergebnisse waren folgende:

	Berechnet.		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
WoO_3	117	86,57	—	—	—	—	—
2HO	18	13,43	13,82	13,53	13,07	13,90	13,78
	134	100,00					

Auch die mittelst Säuren aus dem Wolframerz abgeschiedene Wolframsäure ist kein Anhydrid, sondern ein Hydrat, wie die Analyse zeigt, zu welcher aus einem reinen Krystall des Erzes durch Behandlung mit Königswasser feine pulverförmige WoO_3, von licht citronengelber Farbe, dargestellt wurde. Sie gab:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
WoO_3	116	92,80	—	—
HO	9	7,20	7,57	7,32
	125	100,00		

Der etwas zu hohe Wassergehalt wird durch eine nicht zu verhindernde oberflächliche Reduction der Säure beim Glühen bedingt. In Folge dessen ist wahres Anhydrid nur die aus wolframsaurem Ammon durch Glühen erhaltene Säure; sonst tritt die Säure stets nur als Hydrat auf, mag sie nun entweder aus den Chloriden durch Doppelzersetzung abgeschieden oder aus ihren Salzen durch andere Säuren in Form flockiger Niederschläge gefällt worden sein; in welch letzterem Falle das Hydrat durch die fällende Säure und die Basis des gefällten Salzes etwas verunreinigt ist, sonst aber in der Wärme entstanden der Formel WoO_3, HO, in der Kälte niedergeschlagen, dem Symbol $WoO_3, 2HO$ entspricht. Auch durch fortgesetztes Behandeln von gut geglühter WoO_3 mit vielem Wasser erhält man eine milchige Flüssigkeit, die einen weissen Absatz bildet, der als $WoO_3, 2HO$ erkannt wurde.

Die Untersuchung der Säure führte mich auf die der wolframsauren Salze, die von zweierlei Art sind, nämlich Salze der gewöhnlichen Wolframsäure, und Salze, in denen eine im Wasser lösliche Modification der WoO_3, die Metawolframsäure, enthalten ist. Da sich die Natronsalze am leichtesten rein darstellen und analysiren lassen, wandte ich zunächst diesen meine Aufmerksamkeit zu.

Vorerst wurde durch Schmelzen von feingepulverten Wolframerz mit NaO, CO_2, mehrmaligem Auflösen und Umkrystallisiren des Geschmelzes ein schön krystallisirtes Salz erhalten, welches auch das Material zur Herstellung anderer Salze gab.

Dieses Salz bildete, aus ziemlich concentrirter Lösung durch langsames Verdunsten krystallisirend, regelmässige rhombische Tafeln, die bald bis zu 4 Mm. gross, bald schuppenartig klein werdend, sich vielfach netzförmig durchkreuzten, einen lebhaften Glasglanz besassen und an der Luft unverändert blieben; über SO_3 verwitterten sie, bei 100^0 C. getrocknet, wurden sie undurchsichtig und verloren ihr gesammtes Wasser; erhitzt, schmolzen sie zu einer blendend weissen Masse, die mit Spuren krystallinischer Structur erstarrte. Weingeist macht die Krystallblättchen undurchsichtig und fällt aus Lösungen das Salz krystallinisch. Wird HS eingeleitet, enthält die Lösung WoS_3 neben NaS; mit stärkeren Säuren zusammengebracht bildet sie in der Kälte weisse gallertförmige Niederschläge, die durch Kochen gelb und pulvrig werden, und stets Hydrate der WoO_3 sind. Die Salzlösungen anderer Metalle bilden mit diesem Salze durch Doppelzersetzung neue Salze der Wolframsäure in Pulver- oder Gallertform.

Zur Analyse wurde die zweckmässige Methode von **Margueritte***) angewendet, wonach das gewogene Salz mit überschüssiger reiner SO_3 mehrmals calcinirt, schliesslich einige Minuten geglüht, die so compact gewordene WoO_3 abfiltrirt und mit salpetersäurehaltigem Wasser so lange gewaschen wird, bis sich das Filtrat durch ClBa

---

*) *Ann. de Chim. de Phys. t. LVI.*

nicht mehr trübt, während das Natron im Filtrate auf gewohnte Weise zu bestimmen ist.

Die Ergebnisse waren:

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
WoO_3	116	70,29	—	—	70,09	—
NaO	31	18,81	—	—	18,87	—
2HO	18	10,90	10,92	11,07	—	11,12
	165	100,00				

Dieses Salz entspricht sonach der Formel $NaO, WoO_3 + 2HO$, was auch mit früheren Beobachtungen übereinstimmt.

Mit einem Theile dieses Salzes wiederholte ich einen schon von Riche angedeuteten Versuch; indem in eine Lösung von $NaO, WoO_3 + 2HO$ durch mehrere Tage ein Strom von Kohlensäure eingeleitet wurde, worauf sich eine Menge kleiner glänzender Krystalle zu Boden setzte, welche, nachdem fortgesetztes Einleiten die bereits abgeschiedene Krystallmenge nicht mehr sichtlich vermehrte, abfiltrirt, mit Wasser eine Zeit lang gewaschen und dann zum Umkrystallisiren aufgelöst wurden.

Zugleich begann ich nach der von Margueritte*) vorgeschlagenen Methode durch Auflösen von WoO_3 in WoO_3, NaO ein Salz der im Wasser löslichen Wolframsäure zu erzeugen, wobei aber, als vor der gänzlichen Sättigung der warmen Lösung mit WoO_3 etwas ausgesetzt wurde, alsbald beim Abkühlen sich in erheblicher Menge ein neues Salz in schönen ausgebildeten Krystallen von 2 Mm. Grösse abschied, das beim Umkrystallisiren seine Form bewahrte, aber noch durch Säuren fällbare gewöhnliche WoO_3 enthielt. Schon bei der Krystallisation zeigt es sich in seinen meist einseitig ausgebildeten Prismen den Krystallen des oben durch Einleiten von CO_2 erhaltenen Salzes höchst ähnlich, und die Analyse bestätigte die gleichartige Zusammensetzung beider Salze.

An mehreren gut ausgebildeten Krystallen von etwa 4 Mm. Länge bestimmte Prof. Dr. S. Aichhorn die Krystallform. Die Krystalle gehören dem anorthotypen Systeme

*) *Ann. de Chim. et Phys. Série III. t. XXI.*

an, sind tetartoprismatischen Charakters und die gewöhnlichste Combination ist:

$$+\frac{Pr}{2}.-\frac{Pr}{2}.-\frac{Pr+n}{2}.-\frac{rP+n'}{4}.\frac{rP+\infty}{2}.\frac{lP+\infty}{2}.Pr+\infty.$$

Sie haben einen lebhaften Glasglanz, sind durchscheinend und oft etwas gestreift, verwittern leicht an trockner Luft, schmelzen erhitzt zu einer gelblichen Flüssigkeit, die zu feinen bläulichweissen glänzenden Schuppen krystallinisch erstarrt.

Die im Salze enthaltene WoO_3 ist durch Säuren zum grössten Theile als Hydrat abscheidbar. 1 Theil Salz fordert bei 22° 12,6 Theile Wasser zur Auflösung.

Die Analyse dieses Salzes, das ich das intermediäre Natronsalz der WoO_3 nennen möchte, gab:

	Berechnet.		Gefunden.						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$5WoO_3$	580	77,63	—	—	—	—	78,03	77,93	77,51
$2NaO$	62	8,16	—	—	—	—	8,29	—	—
$12HO$	108	14,21	13,82	13,83	13,98	13,92	—	—	—
	750	100,00							

Die Formel $5WoO_3, 2NaO + 12HO$ lässt sich leicht als die eines Doppelsalzes von der Form $(NaO, 3WoO_3 + NaO, 2WoO_3) + 12HO$ denken, um so mehr, als nach den Untersuchungen von Lotz, Svanberg, Struve und Zenker die WoO_3 sowohl als die damit verwandte MoO_3 solche Doppelsalze bilden.

Ein anderes Natronsalz erhielt ich, als in eine Lösung von NaO, CO_2 Wolframsäurehydrat, so lange als noch Aufbrausen erfolgte, eingetragen wurde, wo dann bei langsamem Verdunsten kleine Krystalle entstanden, welche die gewöhnliche WoO_3 an NaO gebunden enthielten. Diese Krystalle, kleine glasglänzende Rhomboëder, verwitterten leicht, verhielten sich gegen Säure wie die früher erwähnten Salze, wurden beim Erwärmen grünlichgelb und schmolzen dann zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Abkühlen weisslichgelb mit krystallinischem Gefüge erstarrte. Die Ergebnisse der Analyse führten bei Berechnung der Formel auf ein in gleicher Krystallform schon von Lotz*)

*) Ann. für Chem. u. Pharm. XCI.

erwähntes, nur im Wassergehalt unbedeutend differirendes Salz:

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
$7WoO_3$	812	77,13	—	—	77,06	77,19
$3NaO$	93	9,12	—	—	9,18	—
$15HO$	135	13,75	13,79	13,72	—	—
	1040	100,00				

Die Formel $7WoO_3, 3NaO + 15HO$ wurde nach dem Sauerstoffgehalte berechnet, während Lotz dafür folgende aufstellt: $7WoO_3, 3NaO + 14HO$; es ist also wohl diese Verbindung als ein Doppelsalz zu betrachten: $[2(NaO, 2WoO_3) + NaO, 3WoO_3)] + 15HO$.

Als gewöhnliches einfach saures Natronsalz geschmolzen und eine äquivalente Menge WoO_3 in selbes zur Auflösung eingetragen wurde, erstarrte das langsam erkalten gelassene Geschmelze krystallinisch, und enthielt im Innern Hohlräume mit langen Nadeln von bräunlichweisser Farbe, die als $NaO, 2WoO_3$ erkannt wurden.

Ich beschäftigte mich ferner mit der Darstellung von metawolframsauren Salzen und des Hydrates dieser Säure.

In eine Lösung von NaO, WoO_3 wurde nach Margueritte's Angabe aus gleichem Salze bereitetes Wolframsäurehydrat in der Wärme eingetragen, bis sich die Salzlösung durch Säuren nicht mehr trübte; dann wurde der Ueberschuss des zugesetzten Hydrates abfiltrirt, und aus der syrupdicken Flüssigkeit krystallisirte das metawolframsaure Natron in grossen wohlgebildeten Formen. Ein anderer Versuch, ebenfalls nach Margueritte metawolframsaures Natron darzustellen, nämlich durch Zusatz von stärkeren Säuren zur Salzlösung Wolframsäurehydrat abzuscheiden, und damit fortzufahren, so lange dasselbe noch gelöst wird, führte ob der leichten Reducirbarkeit der die Metawolframsäure enthaltenden Flüssigkeit, und der etwas mühevollen Trennung von dem Natronsalze der angewandten Säure weniger zum Ziele.

Das nach ersteren Angaben erhaltene metawolframsaure Natron krystallisirt in schönen Oktaëdern, deren pyramidale Axe oft 12 Mm. lang ist, zeigt schönen Glasglanz, und in Folge einer geringen Reduction der WoO_3 eine violette

Farbe. Die Krystalle bleiben von anhängender Mutterlauge gut gereinigt, an der Atmosphäre unverändert, in trockner Luft verwittern sie, werden weiss und porcellanartig, verlieren über SO_3 den grössten Theil ihres Wassers, in der Hitze sich aufblähend, werden sie gelb, und beim Erkalten bleiben weisse Pseudomorphosen der ursprünglichen Krystalle zurück, die aber an Stellen, wo der Luftzutritt fehlte, durch Reduction eine dunkelblaugrüne Färbung von metallischem Ansehen erhalten. Werden [illegible] geschmolzenen [illegible] hält die Lösung [illegible] Oktaëdern krystallisirt [illegible] (2NaO, 5W[illegible] [illegible] haltenen Lösung [illegible]

Dieses Salz [illegible] Löslichkeitsbestimmung [illegible] gab folgendes [illegible] ter Lösung [illegible] 13,203 Grm. krystallisirtem [illegible] sind in [illegible] Theilen Lösung [illegible] zes enthalten [illegible] 119 Theile Wasser zur Auflösung.

[illegible] nicht [illegible] Niederschläge [illegible] aber [illegible] WO_3 [illegible] metawolframsaure [illegible]

[illegible] hier zur [illegible] nirte das [illegible] haltene [illegible] nach [illegible] ten Salzes.

Die [illegible] führten [illegible]

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.	III.	IV.	V.
$4\overline{WoO_3}$	464	79,32	—	—	—	79,40	79,52
NaO	31	5,30	—	—	—	5,16	—
10HO	90	15,38	14,95	15,13	15,07	15,00	14,94
	585	100,00					

Neben diesem Salze wurde noch ein in feinen Schuppen krystallisirendes schwerer lösliches, und ein anderes in prismatischen Krystallen auftretendes Salz, das in federförmigen Gruppen die Räume zwischen den Oktaëdern ausfüllte, bemerkt.

Nach Riche's Angabe stellte ich auch durch mehrtägiges Kochen einer Lösung des schuppenförmigen Ammonsalzes der gewöhnlichen WoO_3, das ebenfalls in Oktaëdern krystallisirende metawolframsaure Ammonsalz dar, welches sich so wie das gleiche Natronsalz verhielt, nur waren seine Krystalle nahezu farblos; Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zur Lösung desselben schied das ursprüngliche schuppenförmige Salz ab, das die durch Säuren fällbare Modification der WoO_3 enthielt; ja durch weitere Zugabe von NH_3 konnte fast das ganze metawolframsaure Salz in ein Salz der gewöhnlichen Säure zurückverwandelt werden.

Schliesslich ward der Versuch gemacht, die Metawolframsäure (WoO_3) im freien Zustande darzustellen, wozu ich die Doppelzersetzung, die das metawolframsaure Natron mit dem salpetersauren Bleioxyd eingeht, benutzte. Beim Zusammenbringen concentrirter Lösungen dieser Salze erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei von metawolframsaurem Bleioxyd. Diese Krystalle, durch Pressen von der Mutterlauge befreit, wurden in viel heissem Wasser gelöst, worauf aus der im Wasserbade eingeengten Lösung beim langsamen Verdunsten das metawolframsaure Bleioxyd in prachtvollen feinen seidenglänzenden Nadeln, die zu sternförmigen Gruppen sich vereinten, krystallisirte. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Salz wurde in Wasser gelöst, ein Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, dem zur Vertreibung von HS ein Strom CO_2 folgte; die vom Schwefelblei abfiltrirte klare Flüssigkeit im Wasserbade eingeengt und über SO_3 verdunsten gelassen, wobei schön schwefelgelbes Metawolframsäurehydrat in dichten krystallinischen Krusten

zurückblieb, die aus Oktaëdern zusammengesetzt erschienen. Die lichtgelbe Lösung davon reagirte stark sauer, entwickelte mit Zn Wasserstoff unter Blauwerden der Flüssigkeit und ging erhitzt in die gewöhnliche Modification der WoO_3 über.

Scheibler hat die Metawolframsäure auf einem anderen Wege aus dem Barytsalze abgeschieden, was zur Bestätigung meiner Resultate diente.

Auch Persoz's*) Versuche betreffs Darstellung einer in Wasser löslichen Säure wurden wiederholt, indem ich Kalisalpeter mit $\frac{1}{6}$ roher Wolframsäure bei einer unter der Zersetzung des Salpeters gelegenen Temperatur zusammenschmolz, das Geschmelze auflöste, jenes von ihm erwähnte dem chlorsauren Kali ähnliche grossschuppige Salz erhielt, das mit kochendem Wasser sich in Salpeter und weisse Flocken zersetzte, welch letztere, mit concentrirter ClH gewaschen, allerdings einen pulverförmigen Rest von löslicher WoO_3 zurückliessen, wobei ich zugleich bemerkte, dass diese Salzsäure auf Zusatz von Wasser reichlich weisse Flocken absetzte, die sich als Wolframsäure erwiesen.

Leider wurde ich durch Kränklichkeit genöthigt, von der weiteren Untersuchung der Wolframverbindungen abzustehen.

XXXIV.

Ueber die Wirkung der Smithson'schen Kette bei der Untersuchung auf kleine Mengen Quecksilber.

In einer im *Nederlandsch Lancet.* III. Ser. 3. Jahrgang 1853—54. fol. 159 veröffentlichten Abhandlung, *over de opsporing van kwiksilver in organische Stoffen*, hat Dr. van den Broek die Methode zur Ermittelung sehr kleiner Mengen Quecksilbers auf elektrolytischem Wege besprochen, welche

*) *Compt. rend. t. XXXIV.*

in der Anwendung der Smithson'schen Kette beruht. Ueber denselben Gegenstand hat Schneider später (Ber. der Wiener Akad. XL, 239) ebenfalls Untersuchungen angestellt, in welchen er die Anwendung des elektrolysirenden Metallpaares für überflüssig oder sogar für schädlich erklärt. Die Smithson'sche Vorrichtung besteht in einem Golddraht oder Blatt, welches mit Zinn spiralig umwickelt in die zu prüfende Quecksilber haltende angesäuerte Lösung gestellt wird. Nach vollendeter Einwirkung destillirt man in einem Glasrohr das niedergeschlagene Quecksilber vom Gold ab und erkennt es entweder an den die Glaswand beschlagenden Kügelchen des Metalls oder nach Lassaigne's Vorschlag an der Farbe und Form des daraus gebildeten Jodids. Schneider behauptet nun, dass unter solchen Umständen metallisches Quecksilber nur vermöge der stärker positiven Eigenschaften des Zinns auf diesem ausgeschieden werde und durch Uebertragung erst an das Gold gelange, dass also elektrolytisch hier keine Zersetzung des Quecksilbersalzes erfolge, und dass man also, wenn nur das Goldblatt untersucht wird, in schwere Täuschungen verfallen könne, indem die Hauptmenge des Quecksilbers auf dem Zinn hafte. Gegen diese Annahme, die schon an und für sich unwahrscheinlich ist, erklärt sich van den Broek entschieden in einer Abhandlung: *sur l'action de la pile dite de Smithson, employée pour constater la presence de petites traces de mercure*, welche er der Redaction dieses Journ. zugeschickt, und welche wir nachstehend mit den weiteren experimentellen Resultaten über diesen Gegenstand auszugsweise mittheilen.

Der Verf. hat bei seinen Versuchen das Gold in der Smithson'schen Kette durch Platin ersetzt und nach seiner Angabe dadurch eine weit grössere Empfindlichkeit und Sicherheit in dem Nachweiss des Quecksilbers erzielt. Bei vergleichenden Prüfungen der Methoden Orfila's (mittelst Kupfer) und Danger's und Flandin's (elektrolytisch), von denen erstere bei weitem die feinste ist, zeigte sich doch diese nicht eben so empfindlich als die vom Verf. aus einem Platinblech von 75 Quadr.-Centim. Grösse

und einem gleich grossen Zinnblatt hergestellte Kette. Das Verfahren des Verf. ist folgendes:

In die auf Quecksilber zu untersuchende Flüssigkeit, welche (wenn es nöthig ist) zuvor mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt oder nur mit Salzsäure angesäuert ist, wird die Kette eingesenkt und kürzere oder längere Zeit darin untergetaucht gelassen. Man rollt entweder das Zinnblatt spiralig über das Platinblech, oder klemmt beide nur an einer Seite mittelst einer Holzklemme zusammen und lässt die freien Theile von einander abgebogen in der Flüssigkeit schweben. Nach vollendeter Einwirkung wird das Platinblech, welches man vorher einer mikroskopischen Beschauung unterwirft, in ein etwa 40 Cent. langes Glasrohr zusammengerollt eingeschoben, sehr stark (der Verf. empfiehlt die Hülfe einer Aeolipile) erhitzt und dann wieder herausgleiten gelassen.

Man findet dann das etwa niedergeschlagene Quecksilber in einer Entfernung von beiläufig 4—8 Centimeter über der erhitzten Stelle in Kügelchen angeflogen, welche schon das Mikroskop deutlich als solche erkennen lässt, die aber besser durch ein Körnchen Jod, welches man auf den Boden des Rohrs fallen lässt und erhitzt, in Quecksilberjodid umgewandelt werden. Wenn das Platinblech Quecksilber enthielt, dann wird auch das Zinnblech einer gleichen Operation unterworfen, bei welcher aber besonders die Jodirung vorsichtig auszuführen ist. War aber das Platin frei von Quecksilber, dann enthält auch das Zinn keines. Denn der Verf. hat sich davon in wiederholten speciell darauf gerichteten Versuchen überzeugt, dass jener Reductionsprocess vermittelst der obigen Metallcombination in der That auf Elektrolyse beruht und nicht, wie Schneider es annimmt, auf der Positivität des Zinns. Vielmehr sei eine Uebertragung des Quecksilbers von einer Elektrode an die andere allerdings annehmbar, aber gerade im umgekehrten Sinn von der, welche Schneider supponirt, nämlich vom Platin an das Zinn. Uebrigens lässt sich der Niederschlag des Quecksilbers auf das Zinn auf gewöhnliche Weise und nicht durch Uebertragung erklären.

Um diese Thatsachen durch Versuche zu erhärten, hat der Verf. in sehr verdünnte Sublimatlösungen verschiedene Platinzinnketten eingetaucht, deren Metalle sich entweder nur an einer oder an ein Paar Stellen berührten, oder das Zinn war spiralig über das Platin gewickelt. Es wurden sowohl Platin wie Zinn, jedes für sich, und zwar in einzelne Theile zerschnitten, untersucht, um die Stellen, wo der Niederschlag stattgefunden, zu constatiren. Von den freien Enden des Platinblechs, welches das Zinn nicht berührt hatte, liess sich am meisten Quecksilber sublimiren, während das freie Ende des Zinnblatts eine kaum nachweisbare Spur gab. Der Theil des Zinns, welcher das Platin berührt hatte und der, welcher nahe an der Berührungsstelle sich befand, enthielten beide nachweisbare, aber sehr unbedeutende Mengen Quecksilber. Der Theil des Platinblechs, welcher das Zinn berührt hatte, enthielt fast so viel Quecksilber, als das freie Ende desselben.

Wenn ein mit Zinn spiralig umwickeltes Platinblech eingesenkt wurde, so fand sich auf dem Platin ebenfalls die Hauptmenge des Quecksilbers, das von der äussern Oberfläche des Zinnblatts Abgekratzte enthielt ein wenig, das von der innern Zinnfläche (welche das Platin berührt hatte) Abgekratzte fast keine Spur.

Ein Zinnblech allein schlägt zwar aus der Sublimatlösung Quecksilber nieder, aber *ceteris paribus* viel weniger, als die Combination des Platins mit dem Zinn.

Als vortheilhaftes Verfahren ergiebt sich die Anwendung zweier gleich grosser Platin- und Zinnbleche, welche an einem Ende durch eine Holzklemme zusammengehalten werden und sich sonst nicht berühren.

In Bezug auf die von Schneider behauptete Uebertragung des Quecksilbers von Seiten des Zinns an das Platin machte der Verf. folgende Versuche. Es wurden in ein und dieselbe Sublimatlösung ein Zinnplatinelement eingesenkt, dessen Metalle sich nur an einer Stelle berührten und 30 Minuten darin gelassen und ein eben solches Element (in Drahtform), welches 1 Stunde darin verweilte. Dann beseitigte man die Metallstellen, welche sich berührt hatten und prüfte Platin und Zinn für sich. Das Platin der ersten

Probe (von 30 Minuten) enthielt deutliche Mengen Quecksilbers, das Zinn derselben keine Spur; das Platin der zweiten Probe (1 Stunde) gab noch mehr Quecksilber aus, als das der ersten, und das Zinn dieser zweiten Probe enthielt auch schon eine nachweisbare Quantität Quecksilber.

Auf gleiche Weise geschah die Elektrolyse auch dann, wenn Zinn und Platin sich ausserhalb der Flüssigkeit berührten. Nach langer Einwirkung enthielt auch das eintauchende Zinn Quecksilber, aber niemals das aus der Flüssigkeit herausragende.

Darnach beginnt also die Ausscheidung des Quecksilbers auf dem Platin und erst später zeigt sich eine solche auch auf dem Zinn. Ob diess auf einem Transport des schon ausgeschiedenen beruhe oder ob vielmehr späterhin auch das Zinn selbstständig als positveres Metall wirke, bleibt dahingestellt. (Am einfachsten ist wohl die Annahme der letzteren Alternative, da die elektrolytische Wirkung der Kette leicht beeinträchtigt werden kann, wenn die Berührungsstelle des Zinns mit dem Platin oxydirt ist. D. Red.)

Die Sicherheit, mit welcher das Platinzinnpaar das Quecksilber angiebt, erstreckt sich bis auf 1 Milliontel, so weit gehen die andern Mittel Orfila's und Danger-Flandins nicht. Der Verf. hat es deutlich nachgewiesen im *Decoct. Zittmanni fortius*, in dem Blut und der Leber mit Galle eines Kaninchens, welchem 5 Grain Sublimat in eine Wunde eingerieben waren.

Schliesslich macht der Verf. darauf aufmerksam, dass das Zinn in Holland nicht selten Quecksilber enthält, da man es bei den Spiegelfabrikanten kauft.

Bei der Probe mit Jod, welche gleicherweise für das Zinn wie für das Platin Anwendung findet und die jene Methode überhaupt erst hinlänglich fein und zuverlässig macht, ist das etwa sich bildende rothe Zinnjodid durchaus nicht hindernd, denn die bekannte leichte Sublimirbarkeit und der Farbenwechsel von Gelb in Roth unterscheidet das Quecksilberjodid hinlänglich von der Zinnverbindung.

XXXV.
Thallium, ein neues Metall.

Von
A. Lamy.

(*Compt. rend. t. LIV, p.* 1255. [23. Juni 1862.])

Als ich vor drei Monaten eine Probe von Selen spectralanalytisch untersuchte, das Kuhlmann aus dem Schwefelschlamme dargestellt hatte, welcher sich bei der Verbrennung von Schwefelkiesen zum Behufe der Schwefelsäurefabrication bildet, so bemerkte ich eine schwache grüne Linie, welche mir noch bei keinem anderen Körper vorgekommen war. Ich wusste damals nicht, dass der englische Chemiker W. Crookes nicht allein dieselbe Linie unter nahe gleichen Umständen beobachtet, sondern bereits das neue Element mit dem Namen *Thallium*, von dem griechischen θαλλος oder dem lateinischen *thallus*, womit das junge Grün bezeichnet wird, belegt hat. Crookes hat bereits mit grossem Scharfsinn einige Reactionen des Elementes angegeben, welches er als ein Metalloid betrachtete, das wahrscheinlich der Gruppe des Schwefels angehöre. Die geringe Menge des zu seiner Verfügung stehenden Materials gestattete ihm nicht, das Element zu isoliren und seine wahre Natur zu erkennen. Um den neuen Körper zu isoliren, habe ich ihn in dem Schwefelschlamme aufgesucht, aus welchem das Selen dargestellt worden war, das die charakteristische grüne Linie gab. Indem ich diese Linie als Führer benutzte, gelang es mir, bestimmte krystallisirbare Verbindungen zu erhalten, aus welchen ich das Thallium, zuerst mit Hülfe der elektrischen Säule, darstellen konnte.

Das Thallium besitzt alle Charaktere eines wahren Metalls. Am ähnlichsten ist es dem Blei. Es ist etwas weniger weiss als Silber, auf dem frischen Schnitte von lebhaftem Glanze. Es erscheint gelblich, wenn man es gegen einen harten Körper reibt, aber diese Färbung hängt

wahrscheinlich von einer Oxydation ab, denn das mittelst der Säule aus einer wässrigen Lösung gefällte oder in einem Wasserstoffstrome geschmolzene Metall ist weiss, mit einem an das Aluminium erinnernden Stiche ins Bläulich-graue. Das Thallium ist sehr weich und dehnbar, es lässt sich mit dem Fingernagel ritzen und leicht mit dem Messer schneiden. Es färbt auf Papier ab und hinterlässt Spuren mit gelblichem Reflex. Seine Dichte ist etwas grösser als die des Bleies = 11,9; es schmilzt bei 290° und verflüchtigt sich in der Rothglühhitze. Das Thallium hat eine grosse Neigung zu krystallisiren und die durch Schmelzung erhaltenen Barren lassen beim Biegen das Geschrei des Zinnes wahrnehmen. Die ausgezeichnetste Eigenschaft des Thallium ist aber die, welche auf seine Entdeckung führte; es ertheilt nämlich der nicht leuchtenden Gasflamme eine glänzend grüne Färbung, deren Spectrum eine einzige grüne Linie giebt, eben so scharf begränzt als die gelbe des Natrium oder die rothe des Lithion. Auf der Mikrometerscala meines Spectralapparates fiel dieselbe auf 120,5, wenn die Natriumlinie auf 100 eingestellt war. Die kleinste Menge Thallium oder eines seiner Salze lässt die Linie mit solchem Glanze hervortreten, dass sie weiss erscheint. Ein 50 Milliontel Grm. kann meinen Beobachtungen zufolge in einer Verbindung noch wahrgenommen werden. Das Thallium läuft an der Luft schnell an und bedeckt sich mit einem dünnen Oxydhäutchen, welches den Rest des Metalls gegen Oxydation schützt. Dieses Oxyd ist löslich, deutlich alkalisch und besitzt einen dem Kali ähnlichen Geruch und Geschmack. Durch diese Eigenschaft, sowie durch sein optisches Verhalten nähert sich das Thallium den Alkalimetallen.

Das Thallium wird von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei einer Temperatur über 200° aber rasch angegriffen. Das Metall schmilzt dann, erglüht in dem Gase und bildet damit eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer etwas heller gefärbten Masse erstarrt.

Jod, Brom, Schwefel und Phosphor lassen sich direct mit dem Thallium verbinden. Frisch bereitetes Thallium

behält unter Wasser seinen Metallglanz. Es scheint das Wasser bei der Siedhitze nicht zu zersetzen, aber unter Mitwirkung einer Säure entwickelt es Wasserstoffgas. Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen das Thallium am leichtesten an, besonders in der Wärme. Salzsäure löst es selbst in der Siedhitze nur sehr schwer auf. Unter Umständen bildet sich weisse lösliche Salze, schwefelsaures und salpetersaures, die leicht krystallisiren und ein wenig lösliches aber ebenfalls krystallisirbares Chlorür.

Das durch die directe Einwirkung des Chlors oder durch Königswasser gebildete Chlorür setzt sich aus der wässerigen Lösung in Gestalt prächtiger gelber Blätter ab, welche dem rhomboëdrischen System anzugehören scheinen.

Zink fällt das Thallium aus den schwefelsauren und salpetersauren Lösungen in krystallinischen glänzenden Blättchen.

Chlorwasserstoffsäure und Chlorüre geben mit diesen Lösungen einen weissen Niederschlag von Thalliumchlorür, der dem Chlorsilber ähnlich, aber etwas löslicher in Wasser, dagegen sehr wenig löslich in Ammoniak und unveränderlich am Lichte ist.

Schwefelwasserstoff ist ohne Wirkung auf die reinen neutralen oder sauren Lösungen, wenn sie aber alkalisch sind, so erzeugt sich ein voluminöser schwarzer Niederschlag von Schwefelthallium, der sich leicht absetzt und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist.

Kali, Natron und Ammoniak scheiden das Thallium nicht aus seinen Verbindungen mit Schwefelsäure und Salpetersäure ab.

Das Thallium scheint nicht sehr selten in der Natur vorzukommen. Es findet sich in mehreren Schwefelkiesen, welche zum Behufe der Schwefelsäurefabrication in beträchtlichen Massen gewonnen werden, so in dem belgischen von Theux, Namur und Philippeville. Ich habe es auch in solchem von Nantes und aus Bolivia gefunden.

Man könnte es allenfalls aus diesen Kiesen gewinnen; es ist aber viel einfacher, den bei der Verarbeitung der Kiese auf Schwefelsäure sich bildenden Schlamm der Bleikammern zu benutzen, in welchem es sich concentrirt hat.

Das Verfahren, dessen ich mich zur Gewinnung des Thalliums und zunächst seines Chlorürs aus diesem Schlamme bedient habe, werde ich später beschreiben.

Das Metall selbst kann man ausser auf elektrolytischem Wege auch durch Fällung mit Zinn oder durch Reduction mittelst Kohle in hoher Temperatur gewinnen. Aus seiner Chlorverbindung lässt es sich durch Kalium oder Natrium in der Hitze abscheiden. Der kleine Barren von 14 Grm. welchen der Verf. der Pariser Akademie vorlegte, war durch eine Säule von einigen Bunsen'schen Elementen aus Chlorür und aus schwefelsaurem Salze dargestellt.

XXXVI.

Notizen.

1) Vorkommen von Rubidium in Pflanzen.

Grandeau (*Compt. rend. t. LIV, pg.* 1058) welcher zuerst (s. d. J. LXXXV, 460) das Rubidium als Bestandtheil der Runkelrüben erkannte, hat dasselbe ferner auch in anderen Pflanzen gefunden, welche vorzugsweise fähig sind, dem Boden Kalisalze zu entziehen.

Tabak. Der Abdampfungsrückstand von Wasser, welches zum längeren Waschen von Kentuckyblättern gedient hatte, gab beim Verbrennen einen ziemlich weissen kalireichen Salzrückstand. Derselbe zeigte mittelst des Spectralapparates geprüft, die Linien des Kalkes, Lithions, Kalis und Rubidiums; die Menge des Kalkes war sehr gering, dagegen die des Rubidiums beträchtlich. Gleiche Resultate wurden bei der Einäscherung von Havannablättern erhalten.

Kaffee und *Thee.* Beide gaben kalireiche Aschen. In beiden fanden sich beträchtliche Mengen von Rubidium, aber keine Spur von Lithion. Der Kaffee ist reicher an Rubidium als der Tabak.

Weinstein. Der Verf. erhielt durch Hrn. Kestner in Thann Mutterlaugen von der Behandlung rohen Weinsteins. Es fand sich darin eine sehr geringe Menge von Rubidium.

Das Rubidium scheint hiernach eines der am häufigsten in der Natur verbreiteten Elemente zu sein. Die Versuche des Verf. haben ferner ergeben, dass das Rubidium nicht immer in Begleitung von Lithion vorkommt; auch mehrere sehr kalireiche Aschen enthielten kein Rubidium, so die von Raps, Cacao, Zuckerrohr und einigen Fucusarten. Der Verf. ist beschäftigt, das Rubidium auch im Boden aufzusuchen.

Nachschrift von Erdmann.

Die Rückstände von der Bereitung des Lithions aus Lepidolith, welche R. Bunsen (Ann. d. Chemie Bd. CXXII. 347 [Juniheft]) aus der Mineralwasser-Anstalt des Herrn Dr. Struve in Dresden (nicht Leipzig) erhielt, fand derselbe überaus reich an Rubidium und es enthielten dieselben 19,75 p.C. Chlorrubidium und daneben auch etwas Cäsium. Indessen sind diese Rückstände sehr ungleich zusammengesetzt. Ich erhielt aus 3 Kilogrammen von solchen nur wenige Grammen Chlorrubidium und eine sehr kleine Menge Chlorcäsium. Nach einer mir von Hrn. Dr. Struve gemachten Mittheilung ist bei Aufschliessung des Lepidoliths, von welcher diese Rückstände stammten, die Temperatur höher als früher gehalten und das Rubidium dabei wahrscheinlich verflüchtigt worden.

Als ein überall leicht zugängliches, wenn auch nicht sehr reichhaltiges Material für die Gewinnung von Rubidium kann die Pottasche dienen. Mehrere Sorten von Pottasche sind in meinem Laboratorium in Bezug auf einen Gehalt an Rubidium untersucht worden und zwar ungarische, illyrische, deutsche und russische. Sie enthielten sämmtlich Rubidium und zwar anscheinend eben so viel, als sich in einer gemischten Tabaksasche fand. In allen diesen Pottaschen konnte auch Lithion leicht nachgewiesen werden, dagegen kein Cäsium.

Zur Gewinnung des Rubidiums sättigt man die Pottasche mit Salzsäure, dampft ab, um den grössten Theil des Chlor-

kaliums auskrystallisiren zu lassen und fällt die Mutterlauge mit Platinchlorid. Den Niederschlag kocht man wiederholt mit kleinen Mengen Wassers aus, bis bei Prüfung einer Probe des ungelöst bleibenden Theils mittelst des Spectralapparats die Rubidiumlinien, besonders die doppelte violette neben den Kalilinien deutlich erscheinen. Man reducirt dann das Platindoppelsalz durch gelindes Erhitzen im Wasserstoffstrome, zieht das kalihaltige Chlorrubidium mit heissem Wasser aus, fällt die Lösung aufs Neue in der Siedehitze mit Platinchlorid, giesst die Flüssigkeit noch warm von dem Niederschlage ab und wiederholt die Reduction desselben und die Fällung mit Platinchlorid in der Wärme so oft, bis das Platindoppelsalz, oder besser das daraus abgeschiedene Chlorid, bei der Prüfung mit dem Spectralapparate nur noch die Rubidiumlinien ohne die Kaliumlinien zeigt.

---

2) Ueber die blaue Farbenlinie des Lithiumspectrums.

In einem Schreiben an J. Tyndall theilt E. Frankland (Phil. Mag. XXII. No. 149. p. 472) Folgendes mit:

Als ich gestern das Lithiumspectrum auf den Schirm hinwarf, war ich überrascht, eine prächtige blaue Farbenlinie zu erblicken. Zuerst dachte ich, das Chlorlithium müsste von Strontium verunreinigt sein; aber als ich es mit Steinheil's Apparat prüfte, zeigte es normale Resultate ohne eine Spur einer blauen Farbenlinie. Soeben lese ich nun einen Bericht über ihre Abhandlung in den *Chemical News* und finde, dass sie dieselbe Thatsache beobachtet haben. Woher entsteht diese blaue Linie? Gehört sie wirklich dem Lithium an oder verdankt sie den Kohlenspitzen oder erhitzter Luft ihr Auftreten? Ich finde, mit Chlornatrium drei blaue Linien, doch besitzen sie nicht die Bestimmtheit und den Glanz der Lithiumlinie. Wenn Lithium in der Luft verbrennt, so strahlt es ein glänzendes, carmoisinrothes Licht aus, bringt man es aber in Sauerstoffgas, so verwandelt sich das Licht in ein bläulich weisses. Dieses scheint anzuzeigen, dass eine hohe Temperatur nothwendig ist, um den blauen Strahl hervortreten zu lassen.

P. S. Ich habe soeben einige weitere Versuche über das Lithiumspectrum angestellt, und dieselben beweisen schliesslich, dass das Erscheinen der blauen Linie gänzlich von der Temperatur abhängig ist. Das Spectrum von Chlorlithium, das man in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhitzt, lässt nicht die schwächste Spur der blauen Linie entdecken, vertauscht man dagegen den Bunsen'schen Brenner mit einer Wasserstoffflamme (deren Temperatur bekanntlich höher ist, als diejenige, welche man mittelst des Bunsen'schen Brenners erhält), so erscheint die blaue Linie zwar matt, aber scharf und unverkennbar. Wenn jetzt Sauerstoff langsam zugeleitet wird, so wächst der Glanz der blauen Linie, bis die Temperatur der Flamme hoch genug steigt, um Platin zu schmelzen, wodurch der Versuch beendigt ist.

22. November 1861.

Hierzu fügt J. Tyndall folgende Bemerkung:

Bei der Gelegenheit, auf welche von Dr. Frankland hingewiesen wird, machte es auf die Chemiker, welche bei der Vorlesung gegenwärtig waren, allgemein den Eindruck, als ob ich während des ganzen Abends das Wort Lithium für Strontium gebraucht hätte. Dieses veranlasste mich, Dr. Miller zu bitten, mein Chlorlithium zu prüfen, welches er ganz rein fand. Ich zeigte später die blaue Farbenlinie, deren Glanz unübertroffen dasteht, meiner Abtheilung in der Bergschule. Die Kohlenspitzen ohne das Lithium zeigen nichts der Art; mit dem Lithium erscheint die Farbenlinie stets. Entweder wird daher die Substanz selbst durch die hohe Temperatur so verändert, dass neue Perioden der Oscillation für sie möglich sind, oder das Medium, in dem sie vibrirt, wird in der Elasticität so verändert, dass es dergleichen verstattet. Die Beobachtung scheint von ziemlicher Bedeutung zu sein. Auch möchte ich die Aufmerksamkeit auf ein Experiment lenken, wo das Verschwinden der gelben Linie des Natriumspectrums bei der nämlichen Gelegenheit bewirkt wurde, da dasselbe eines der frappirendsten Collegienexperimente in der ganzen Reihe der optischen überhaupt ist. Ein Farbenband von 18 Zoll Länge und $\frac{3}{4}$ Zoll Breite ist leicht hergestellt und innerhalb der Grenzen eines gewöhnlichen Collegienzimmers wohl erreichbar. Eine Salzflamme von 10 Fuss Dicke brachte nicht eine solche Wirkung hervor. Dr. Miller wiederholte, wie ich höre, diesen Versuch mit Erfolg vor einer Abendsitzung der brittischen Gesellschaft zu Manchester (Phil. Mag. Vol. XXII. p. 154).

XXXVII.
Ueber die Zusammensetzung des Pflanzenleims und das Verhalten desselben zu Wasser.

Von

H. Ritthausen.

In meinen Mittheilungen über Untersuchungen der Bestandtheile des Weizenklebers (d. Journ. LXXXV, 193—212) erwähnte ich bereits (p. 207) der *Löslichkeit des Pflanzenleims in kochendem Wasser*; weiter fortgesetzte Untersuchungen haben nun gezeigt, dass der Leim auch in *kaltem* Wasser *wenig löslich* ist, beim Kochen mit Wasser theilweise sich *zersetzt* und *unlöslich* wird (wie ich a. a. O. vermuthungsweise ausgesprochen habe), beim Eintrocknen mit Wasser oder sehr wässrigen Flüssigkeiten in der Wärme in eine *unlösliche Modification* übergeht, und seinem *Stickstoff*- und *Schwefelgehalt* nach nicht den *Eiweisskörpern*, sondern dem *thierischen Leim gleiche*, dem er, wie a. a. O. schon erwähnt, auch in vielen anderen Eigenschaften äusserst ähnlich ist.

Die Löslichkeit in kochendem Wasser ist gleichzeitig von Günsberg (dies. Journ. LXXXV, 213) nachgewiesen und von ihm zur Reindarstellung des Leims ausschliesslich benutzt worden. Diese Gewinnungsmethode, anscheinend die einfachste und kürzeste, führt jedoch, sofern vorher Kleber oder Gliadin dabei zur Anwendung kommt, zu nicht ganz richtigen Resultaten, da die im Kleber oder Gliadin enthaltenen Salze und Basen während des Kochens zersetzend wirken, und wie ich anzunehmen Grund habe, die Ursache sind, dass aus den genannten Gemischen *schwefelfreie Substanz* — nach der Angabe von Günsberg — gewonnen wird.

Obwohl in Bezeichnung der Eigenschaften des Pflanzenleims und seines Verhaltens gegen verschiedene Lösungsmittel nach meinen und Günsberg's Versuchen irgend welche bemerkenswerthe Unterschiede sich nicht finden,

weichen doch die Angaben über die Zusammensetzung beträchtlich von einander ab. Durch zahlreiche in letzter Zeit ausgeführte Analysen mit völlig reinem, nach meinen Methoden dargestellten Leim sind die Differenzen bezüglich des Gehalts an Stickstoff beseitigt; ich trocknete die Substanzen, um die Resultate den von Günsberg erhaltenen vergleichbar zu machen, statt bei 100°, bei 130° C., wonach sich für die Producte, die ganz frei waren von Para-Caseïn, ein Stickstoffgehalt von 17,9—18,1 p.C. ergab. Die meisten der früher analysirten als sehr rein bezeichneten Präparate erwiesen sich noch reich an Para-Caseïn; da diese Substanz einen den übrigen Proteïnkörpern gleichen Stickstoffgehalt zu besitzen scheint und reicher ist an Schwefel, als Leim, der im reinen Zustande 0,7—0,8 p.C. Schwefel enthält, so erklären sich auch hieraus die früher für N und S erhaltenen Zahlen.

Die Resultate der nach a. a. O. näher bezeichneten Methoden ausgeführten Bestimmungen von Stickstoff und Schwefel sind folgende:

1) *Pflanzenleim*, rein aus einer durch Behandlung des Klebers mit 85 proc. Weingeist in der Kälte bereiteten Lösung gewonnen (nach dem dies. Journ. LXXXV, 195—197 und p. 206 angegebenen Verfahren) und gefällt aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak, mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit stark sauer blieb. Die Masse hatte getrocknet länger als 6 Monate über SO_3 gestanden.

Feuchtigkeit bei 130° = 3,1 p.C.

0,417 Grm. gaben 0,526 Pt = 0,0747 N = 17,91 p.C. N.

0,879 Grm. gaben 0,051 $\dot{B}a\dddot{S}$ = 0,007 S = 0,78 p.C. S.

1,323 Grm. gaben 0,0035 Asche = 0,26 p.C. Asche.

2) Aus verschiedenen Para-Caseïn enthaltenden Präparaten schon früher gewonnen durch Behandlung dieser mit verdünnter Essigsäure in der Wärme und Fällung der filtrirten Lösung mit Ammoniak. Seit vorigem Sommer in gut schliessendem Glase aufbewahrt.

Feuchtigkeit bei 130° = 10,6 p.C.

0,386 Grm. gaben 0,493 Pt = 0,07 N = 18,13 p.C. N.

0,846 Grm. gaben 0,057 $\dot{B}a\dddot{S}$ = 0,0078 S = 0,92 p.C. S.

3) Nach dem Verfahren von Berzelius erhalten (s. d. Journ. LXXXV, 205).

Feuchtigkeit bei 130° = 10,4 p.C.

0,338 Grm. gaben 0,394 Pt = 0,056 N = 16,56 p.C. N.

4) Gewonnen aus frisch dargestelltem sogenannten Gliadin, das in der Wärme getrocknet war, durch Behandlung mit Essigsäure und Fällen der Lösung mit Ammoniak (s. dies. Journ. LXXXV, p. 201).

Feuchtigkeit bei 130° = 9,79 p.C.

0,476 Grm. gaben 0,538 Pt = 0,0764 N = 16,05 p.C. N.

5) Gemenge von Caseïn und Leim, gelöst aus rohem Kleber durch Weingeist von 85 p.C. Tr. in der Kälte; nur mit Aether und absolutem Alkohol behandelt.

Feuchtigkeit bei 130° = 8,4 p.C.

0,344 Grm. gaben 0,394 Pt = 0,056 N = 16,27 p.C. N.

6) Ditto. Aus dem zum Entwässern der Rohproducte (Gliadin) benutzten trüben Alkohol nach längerem Stehen abgeschieden; nur entfettet mit Aether und entwässert mit absolutem Alkohol (s. auch LXXXV, p. 198).

Feuchtigkeit = 8,4 p.C.

0,251 Grm. gaben 0,295 Pt = 0,0418 N = 16,61 N.

Es erwiesen sich sonach sämmtliche unter 3—6 angeführten Präparate als Gemenge von Leim und Caseïn. Einfaches Trocknen eines solchen Gemenges im Hydratzustande in der Wärme genügt, wie die Analyse 4 zeigt, ebenfalls nicht, das Caseïn völlig unlöslich zu machen; dagegen geht ein grosser Theil des Leims in die unlösliche Modification über und ist dann untrennbar von Caseïn.

Die Gemenge 3—6 wurden zur Abscheidung des Caseïns und Gewinnung reinen Leims insgesammt in 45 proc. Weingeist unter Erwärmung gelöst, die Lösung wurde einige Zeit hindurch gekocht, dann filtrirt, Caseïn durch Erkaltung gefällt (schleimig-flockig) gemengt mit etwas Leim, und die verbleibende Flüssigkeit bis zur Verflüchtigung des Alkohols eingedampft; den aus dem Rest der Flüssigkeit nach dem Erkalten erhaltenen wässrigen Leim entwässerte man mittelst absolutem Alkohol, und trocknete dann in der Leere über SO_3.

Die Analyse dieses Leims ergab, dass derselbe fast ganz rein war.

7) 0,423 Grm. gaben 0,524 Pt = 0,0744 N = 17,58 p.C. N.

0,880 Grm. gaben 0,052 $\dot{B}a\ddot{\bar{S}}$ = 0,00686 S = 0,78 p.C. S.

Wie die Analysen 1—2 deutlich zeigen, lässt sich sehr leicht reiner Pflanzenleim gewinnen durch Digeriren der Gemenge mit sehr verdünnter Essigsäure unter Erwärmung im Wasserbade; Caseïn bleibt entweder ganz ungelöst zurück und kann durch Filtration entfernt werden, oder wird durch fractionirte Fällung mit Ammoniak abgeschieden; die ersten Portionen Ammon fällen dasselbe, gemengt mit Leim, als schleimig-flockige, trübe und leicht sich zusammenballende Masse, von welcher die milchig getrübte Flüssigkeit bald abgegossen werden kann, vollständig aus, nach weiterem Zusatz von Ammoniak zur Flüssigkeit bis nahe zur Neutralisation der Säure fällt dann Leim in reinem Zustande.

Die Reinheit des Pflanzenleims lässt sich sicher daran erkennen, dass seine weingeistige Lösung vollkommen klar erscheint und Ammoniak (auch Kali und Natron) aus essigsaurer Lösung ihn als ganz klaren, in dünner Schicht farblosen, leichtfliessenden Firniss niederschlägt; caseïnhaltiger Leim giebt mit Weingeist eine trübe opalisirende Lösung und wird aus der Lösung in Essigsäure weisslich trübe und in Form etwas zähen Schleims gefällt. Da ich dieses verschiedene Verhalten früher von Veränderungen im Cohäsionszustande ableitete, nahm ich viele Producte für reinen Leim, die es nicht waren.

Verhalten des Leims zu Wasser.

Nach dem von mir angewendeten Verfahren, getrocknete Stücke von Pflanzenleim in Wasser geworfen, schwimmen und nehmen in der Kälte das Wasser nur sehr langsam auf, schneller in der Wärme; nach der Sättigung bilden sich weiche, sehr klebrige, weissliche Klumpen, ohne in Wasser unterzusinken. Das Wasser wird nach wiederholtem heftigen Umschütteln damit opalisirend trübe und schäumend, filtrirt so unverändert durch Papier und giebt

Niederschläge unter Anderem mit Gerbsäure und kohlensaurem Natron. Mit Wasser durchtränkte Stücke bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet zeigen sich stark gelblichbraun gefärbt, und entwickeln beim Befeuchten mit Wasser den dem *thierischen Leim eigenthümlichen Geruch.*

Beim Kochen mit Wasser verwandeln sich die einzelnen Stücke zu klaren, durchsichtigen, sehr klebrigen *) Klümpchen von gelblicher Farbe. Die Flüssigkeit, hochaufschäumend während des Siedens, klärt sich vollkommen, filtrirt sich leicht durch Papier und scheidet, sich milchig trübend während des Erkaltens, nach längerer Ruhe feine weisse Flocken ab; verdampft im Wasserbade bis zu geringem Volumen, liefert sie einen dem *angewandten Leim nahezu gleichen Körper.*

Nach wiederholtem und anhaltendem Kochen mit neuen Portionen Wasser zeigt sich diess zuletzt nicht mehr schäumend und trübt sich nicht mehr nach dem Erkalten; auch Weingeist und verdünnte Essigsäure (auch andere Säuren) lösen aus dem durchsichtig-gallertartigen, sehr klebenden Rückstande, der auch bei ganz reinem Leim der Menge nach beträchtlich ist, nichts mehr auf. Diese unlösliche Masse sieht in getrocknetem Zustande getrocknetem Leim wohl sehr ähnlich, quillt auch in Wasser gallertähnlich auf, hat aber eine von der ursprünglichen Substanz verschiedene Zusammensetzung, und kann, von *geringerem* Gehalt an N und *höherem* an S, wohl nur als Zersetzungsproduct des Leims angesehen werden.

Da, wie ich gezeigt habe, Caseïn durch Erhitzen in Wasser leicht in die unlösliche Modification übergeht, so kann aus caseïnhaltigem Leim, durch Auskochen mit Wasser reiner Leim gewonnen werden; es sind jedoch grosse Mengen Wasser erforderlich, ihn in einiger Quantität zu lösen (zum Auskochen von 5 — 6 Grm. trocknen Leims bis zu dem Punkte, dass sich die erkaltende Flüssigkeit nicht

*) Beim Umschütteln und starkem Sieden bleiben sie, sich zertheilend, häufig an den Gefässwänden hängen, wonach es unmöglich ist, in Glasgefässen über freiem Feuer zu kochen.

mehr trübte, bedurfte es 4—5 Liter Wasser), ein namhafter Theil wird durch Zersetzung unlöslich, und nicht immer gelingt die Darstellung einer ganz reinen Substanz, da das Caseïn, in sehr fein vertheiltem Zustande kaum erkennbare durchsichtig-gallertartige Flöckchen bildend, bisweilen durch die Poren des Papiers hindurchzugehen scheint, oder auch Filtration unmöglich macht.

Dampft man die beim Kochen mit Wasser erhaltene Lösung bis zur Trockne, so findet man einen Theil des Rückstandes unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnter Essigsäure; dieselbe Umwandlung in die unlösliche Modification erfolgt beim Verdampfen weingeistiger Lösung bis zur Trockne, oder Trocknen des mit absolutem Alkohol entwässerten und dann mit Wasser durchtränkten Leims in der Wärme. Der unlösliche Leim quillt in Wasser oder sehr wässrigen Flüssigkeiten auf zu einer wasserhellen durchsichtigen Gallerte.

Von den verschiedenen löslichen und unlöslichen Producten habe ich folgende Stickstoff- und Schwefelbestimmungen, auf die ich mich beschränken musste, ausgeführt:

I. Angewandt *caseïnhaltigen Leim* mit 16,73 N und 0,89 p.C. S.

a) *In Wasser löslicher Theil:*

0,632 Grm. gaben 0,744 Pt = 0,1056 N = 16,7 p.C. N.
0,567 Grm. gaben 0,661 Pt = 0,094 N = 16,58 p.C. N.
0,365 Grm. gaben 0,433 Pt = 0,0615 N = 16,85 p.C. N.

Diese Substanz, nach dem N gehalt nicht rein, wurde in verdünnter Essigsäure gelöst, das Unlösliche abfiltrirt und die Lösung durch Ammon gefällt.

0,445 Grm. gaben 0,567 Pt = 0,0805 N = 18,09 p.C. N.
0,742 Grm. gaben 0,039 $\dot{B}a\dddot{S}$ = 0,00535 S = 0,72 p.C. S.

b) *In Wasser unlöslicher Theil:*

0,551 Grm. gaben 0,638 Pt = 0,0906 N = 16,44 p.C. N.
0,393 Grm. gaben 0,454 Pt = 0,0644 N = 16,38 p.C. N.
0,729 Grm. gaben 0,047 $\dot{B}a\dddot{S}$ = 0,0064 S = 0,87 p.C. S.

II. Angewandt *reinen Leim* mit 18,13 p.C. N, 0,92 p.C. S (*s. die oben* gemachten Angaben unter 2).

a) *In Wasser löslicher Theil:*

0,285 Grm. gaben 0,353 Pt = 0,0501 N = 17,57 p.C. N.

0,689 Grm. gaben 0,033 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,0045 S = 0,65 p.C. S.

b) *Unlöslicher Theil:*

0,351 Grm. gaben 0,411 Pt = 0,0583 N = 16,6 p.C. N.

0,780 Grm. gaben 0,060 $\dot{Ba}\dddot{S}$ = 0,00827 S = 1,06 S.

Drei gut übereinstimmende Analysen 1, 2 und I. a bezeichnen demnach den *Pflanzenleim* als eine Substanz mit 17,91, 18,09, 18,13, im Mittel mit 18,07 p.C. N und 0,78, 0,92, 0,72, im Mittel mit 0,8 p.C. S.

Der *thierische Leim, Glutin,* enthält nach der Formel von Mulder 18,0 p.C. N, nach den Angaben von Schlieper*) 0,44—0,58 p.C. S; sonach steht der *Pflanzenleim dem thierischen Leim viel näher als der Classe der Eiweisskörper.*

Die Analysen 7. und II. a, welche 17,58 u. 17,57 p.C. N, 0,78 und 0,65 p.C. S ergeben, deuten nach meinem Dafürhalten nur an, dass die Substanz 7 noch nicht völlig frei war von Caseïn, II. a dagegen eine geringe Zersetzung erlitten hatte. Da die Producte 1, 2 und I. aus essigsaurer noch saurer Lösung gefällt sind, so ist nicht wohl anzunehmen, dass sie Ammoniak gebunden haben; essigsaures Ammoniak wird durch absoluten Alkohol vollständig weggewaschen.

Günsberg fand in dem durch Behandlung des Klebers oder des sogenannten Gliadin mit Wasser erhaltenen Leim 17,45—17,87 p.C. N, *keinen Schwefel.* Ich kann dieses Resultat nur dadurch erklären, dass die in jenen Gemengen enthaltenen Salze und Basen zersetzend eingewirkt haben. Die von mir verwendeten Substanzen waren beide mit Essigsäure behandelt und enthielten höchst geringe Quantitäten Salze und Basen (nach der obigen Bestimmung 0,26 p.C.), welche kaum wohl Einfluss haben. Zur weiteren Aufklärung dampfte ich die nach der Ausfällung mit Ammoniak verbliebenen Flüssigkeiten, die ich zum grössten Theil bis zur Syrupsdicke concentrirt, aufbewahrt hatte, zur Trockne, verbrannte und verflüchtigte die organische Substanz mit dem essigsauren Ammoniak durch Glühen in

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, 378.

einer Platinschale. Ganz gegen meine Erwartung fand ich in dem Salzrückstand verhältnissmässig *wenig phosphorsaure Salze*, dagegen *viel kohlensaures Kali*. Ohne Zweifel ist Kali durch Essigsäure gebunden und den ursprünglichen Verbindungen entzogen worden; es kann nur zum kleinsten Theil an Phosphorsäure gebunden in den Gemengen enthalten sein, muss dagegen als mit Leim verbunden gedacht werden, von denen es sowohl durch Behandlung mit kochendem Wasser als mit verdünnten Säuren geschieden wird. Durch kochendes Wasser ausgezogen, kann es leicht wohl zersetzend auf Caseïn oder Leim einwirken, S und N ausscheidend, indem es als KO austritt. Die sehr abweichende Zusammensetzung der von mir und Günsberg untersuchten unlöslichen Rückstände erklärt sich hieraus zur Genüge: Günsberg fand 14,10 p.C. N, wie es scheint *keinen Schwefel* (jedoch ist in Günsberg's Abhandlung darüber nichts gesagt); ich erhielt für die unlöslichen Substanzen 16,38—16,6 p.C. N, 0,87—1,006 S, sie sind demnach zwar geringhaltiger an N als die angewandte Materie, doch mindestens eben so reich an Schwefel oder beträchtlich reicher.

Es scheint mir hier ausreichend Grund vorhanden, anzunehmen, dass die durch *Behandlung des Klebers mittelst kochenden Wassers dargestellten Präparate mehr* oder *veniger zersetzte Substanzen* sind.

Die Trennung des Leims von dem Para-Caseïn oder Caseïn benannten Körper mittelst sehr verdünnter erwärmter Essigsäure gründet sich sehr wahrscheinlich darauf, dass Caseïn nach der Abscheidung von Kali unlöslich ist in salzhaltigen Flüssigkeiten und sehr verdünnten Säuren; wie ich schon früher gezeigt habe, geht es bald auch in die in Weingeist unlösliche Modification über.

Das *unlösliche Caseïn* oder *Para-Caseïn* erscheint, das habe ich schon früher besonders hervorgehoben, dem Pflanzenfibrin so ähnlich, dass es kaum davon zu unterscheiden ist. Durch weitere Versuche hoffe ich Gewissheit darüber zu erlangen, ob dasselbe *nicht richtiger* als *Pflanzenfibrin* angesehen werden muss, das durch *Verbindung mit Kali löslich gemacht* ist in *Weingeist* und anfänglich auch in *verdünnter*

Essigsäure. Seine Zusammensetzung scheint mit der des Fibrins ganz übereinzustimmen; ich fand den Schwefelgehalt des von mir erhaltenen Para-Caseïns 0,98 — 1,004 p.C. (s. dies. Journ. LXXXV, 203). Rüling bestimmte den Schwefelgehalt des Pflanzenfibrins zu 1,1 p.C., v. Bibra zu 1,02 — 1,20 p.C. Die Unterschiede in diesen Zahlen scheinen mir kaum von Bedeutung, insbesondere wenn man erwägt, dass das angewandte Caseïn nach einer von mir ausgeführten Stickstoffbestimmung noch Leim enthält; der Ngehalt ergab sich zu 16,36 p.C., demnach wohl zu hoch, als dass ich die Substanz schon für ganz frei von Leim ansehen dürfte.

Die von v. Bibra, Dumas und Cahours analysirten, als Caseïn bezeichneten Präparate dürfen mit Grund für Gemenge von Leim und Fibrin gehalten werden.

XXXVIII.
Beiträge zur Kenntniss des Coniins.

Von

Theodor Wertheim.

(Aus d. Sitzungsber. der K. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLV.)

I.

Das Coniin, welches zu den hier mitzutheilenden Versuchen verwendet wurde, ist aus frischem Samen von *Conium maculat.* nach dem von mir beschriebenen Verfahren dargestellt worden. Nach mehrmaliger Rectification im Wasserstoffstrome bei 140° C. erhielt ich es entweder vollkommen farblos, oder doch nur äusserst schwach gelblich gefärbt und konnte es in gut verkorkten und versiegelten Glasgefässen Monate lang im zerstreuten Tageslichte aufbewahren, ohne die mindeste Veränderung wahrzunehmen. Auch liess sich die vollkommen farblose Substanz, selbst bei ungehindertem Zutritt der atmosphärischen Luft bis

zum Kochen erhitzen und bei dieser Temperatur aus dem Oelbade völlig unverändert überdestilliren.

Die Bestimmung des Siedepunktes ergab 163,5° C. bei 739 Mm. Barometerstand. Ueber Chlorcalcium gestellt, nimmt das reine Coniin keine Spur davon auf; man braucht es daher, um es wasserfrei zu erhalten, nur hinreichend lange über geschmolzenem Chlorcalcium stehen zu lassen.

Leitet man durch so dargestelltes, vollkommen reines und wasserfreies Coniin einen Strom von sorgfältig getrockneter salpetriger Säure, so findet unter bedeutender Wärmeentwickelung eine sehr lebhafte Absorption derselben statt. Umgiebt man hierbei das Absorptionsgefäss mit kaltem Wasser und setzt das Einleiten des salpetrigsauren Gases so lange fort, als noch Absorption stattfindet, so treten allmählich folgende Veränderungen ein: Die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelb, dann rothgelb, dann olivengrün und endlich smaragdgrün; sie hat, nachdem die Absorption beendigt ist, eine schwach syrupartige Consistenz angenommen; ihr Volum ist nahezu auf das Doppelte des ursprünglichen Betrages gestiegen. Ein nicht unbeträchtlicher Antheil des so absorbirten Gases ist aber offenbar in der Flüssigkeit loser gebunden, als der Rest enthalten; denn lässt man durch dieselbe zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und schliesslich bei 30—40° C. einen lebhaften Strom von trocknem Kohlensäuregas hindurchgehen, so ist das austretende Gas längere Zeit hindurch deutlich gelb gefärbt, und es dauert bei grösseren Mengen von Substanz mehrere Stunden, bevor die Kohlensäure alle bei der erwähnten Temperatur verdrängbare salpetrige Säure mitgenommen hat.

Der nach dieser Procedur zurückbleibende Antheil an salpetriger Säure beträgt indessen weit mehr, als der durch die Kohlensäure verdrängte; denn obschon die dunkelsmaragdgrüne Farbe der Flüssigkeit sehr bald verschwindet und allmählich durch die früher beobachteten Nüancen zurückschreitend einer dunkelweingelben Färbung Platz macht, so vermindern sich doch hierbei weder das Gewicht, noch das Volum der Flüssigkeit in sehr beträchtlichem Grade.

Es schien mir nicht unwichtig zu ermitteln, wie viel salpetrige Säure eine bestimmte Gewichtsmenge Coniin bei diesem Verfahren in inniger gebundenem Zustande zurückzuhalten vermöge. Zu diesem Behufe wurden 31,130 Grm. vollkommen reines und wasserfreies Coniin in ein geräumiges Kölbchen eingetragen, das mit einem doppeltdurchbohrten Korke versehen war; die eine Bohrung war zur Aufnahme der Gasentwickelungsröhre bestimmt, in die andere wurde eine beiläufig 6 Fuss lange, senkrechte Glasröhre eingepasst. Die salpetrige Säure wurde aus einer Mischung von grobzerkleinerter arseniger Säure und etwas untersalpetersäurehaltiger Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt und durch 3 Uförmige Röhren geleitet, deren Inhalt mit concentrirter Schwefelsäure benetzte Bimsteinstückchen bildeten. Die angeführte Menge Coniin hinterliess nach dem Einleiten der salpetrigen Säure und Kohlensäure 49,454 Grm. der gesättigten Flüssigkeit. Die Gewichtszunahme, welche hierbei stattfand, beträgt aber so genau, wie diess bei einem solchen Versuche nur irgend erwartet werden kann, 1 Molekül $N_2\Theta_3$ auf 1 Molekül Coniin; denn die nach diesem Absorptionsverhältnisse berechnete Gewichtszunahme entspricht genau 50 Grm. gesättigter Flüssigkeit. Ich behalte mir vor, auf das Resultat dieses Versuches an einer späteren Stelle näher einzugehen, und gehe für jetzt zu der Darlegung anderer Versuche über, denen ich die mit $N_2\Theta_3$ gesättigte Flüssigkeit unterwarf.

Bringt man diese Flüssigkeit mit Wasser zusammen, so scheidet sich sofort ein nicht viel kleineres Volum eines hellgelb gefärbten ölartigen Körpers auf der Oberfläche des Wassers aus. Letzteres zeigt eine stark saure Reaction, die von freier Salpetersäure herrührt. Schüttelt man nun den aufschwimmenden ölartigen Körper nacheinander mit erneuerten Portionen Wasser, verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron, sehr verdünnter Salzsäure und endlich neuerdings zu wiederholten Malen mit Wasser, und lässt sodann das vom Wasser abgehobene Oel hinreichend lange über geschmolzenem Chlorcalcium stehen, so zeigt das gewonnene Product folgende Eigenschaften: Es ist in Wasser-

fast vollkommen unlöslich, leicht löslich in Weingeist und Aether und völlig indifferent gegen Pflanzenfarben; es besitzt eine hellweingelbe Farbe, einen eigenthümlich aromatischen Geruch und brennenden Geschmack; bei + 12° C. ist es nur wenig leichter als Wasser; in concentrirter Schwefelsäure sowie in concentrirter Salzsäure löst es sich unverändert auf und wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt; ja es kann selbst mit concentrirter Schwefelsäure bis 100° C. erwärmt werden, ohne eine merkliche Zersetzung zu erfahren. In Ammoniakflüssigkeit, sowie in Lösungen der fixen Alkalien ist es unlöslich und kann mit den Hydraten derselben bis 130° C. erwärmt werden, ohne sich wesentlich zu verändern; nur färbt es sich bei dieser Temperatur bedeutend dunkler, allein diese dunklere Färbung tritt beim Erwärmen auf 140—160° C. auch ohne die Anwesenheit von Alkalihydraten ein, und der ölartige Körper lässt sich innerhalb dieser Temperaturgrenzen mindestens theilweise mit seiner ursprünglichen Farbe unverändert überdestilliren. Ueber 200° C. erhitzt, zersetzt er sich unter lebhaftem Aufschäumen, wobei die Dämpfe eine stark alkalische Reaction und einen penetranten Geruch nach Coniin wahrnehmen lassen.

Dieser indifferente ölartige Körper wirkt überaus giftig und es konnte, was die tödtliche Dosis anbelangt, an einer Anzahl von 6 Kohlmeisen, die dieser vergleichenden Prüfung geopfert wurden, kein Unterschied zwischen dem Coniin und diesem Körper bemerkt werden; dagegen war aber constant ein sehr bedeutender Unterschied in der Geschwindigkeit wahrzunehmen, mit welcher die beiden mit einander verglichenen Substanzen zu ihrer tödtlichen Einwirkung auf den Organismus gelangten; denn während z. B. 1 Milligrm. Coniin den Tod eines dieser Thierchen binnen 9 Minuten bewirkte, erholte sich eine andere Meise derselben Brut nach Beibringung der gleichen Gabe des indifferenten Körpers dem Anscheine nach sehr rasch, und ging bereits nach 22 Minuten wieder ans Fressen; allein nach Verlauf von 6 Stunden traten neuerdings sehr lebhafte Intoxicationserscheinungen auf und der Vogel starb etwa

2 Stunden nach dem Eintritte derselben unter heftigen Convulsionen.

Die Elementaranalyse wurde mit Substanz von drei verschiedenen Bereitungen ausgeführt. Bei der Bereitung Nr. 1 was das nach dem oben beschriebenen Verfahren gereinigte Product noch bei 140° C. im Wasserstoffstrome rectificirt und dann neuerdings mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen worden.

Nr. 1. 0,2450 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5555 Kohlensäure und 0,2300 Wasser.

Nr. 2. 0,2335 Substanz gaben mittelst Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt 0,5270 Kohlensäure und 0,2187 Wasser.

Nr. 3. 0,1470 Substanz gaben auf dieselbe Weise verbrannt 0,3312 Kohlensäure und 0,1395 Wasser.

Nr. 4. Die Stickstoffbestimmung von Will und Varrentrapp ergab um mehrere Procente wechselnde und wie sich später herausstellte, beiläufig der Hälfte des wirklichen Stickstoffgehaltes entsprechende Resultate.

Ich brachte desshalb zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes die Gottlieb'sche Methode in Anwendung und erhielt mittelst derselben, indem ich sie mit Substanz von der dritten Bereitung ausführte, folgende Resultate:

In 113,33 Volumtheilen des erhaltenen Gasgemenges waren 100,65 Volumtheile Kohlensäure und 12,68 Volumtheile Stickstoff enthalten, was dem Gewichtsverhältnisse von 96 Gewichtstheilen Kohlenstoff 28,15 Gewichtstheilen Stickstoff entspricht und mithin 2 Aeq. N auf 8 Aeq. Ꞓ ergiebt.

Aus obigen Daten geht die nachstehende procentische Zusammensetzung der untersuchten Substanz hervor:

	Gefunden.			Berechnet.
	I.	II.	III.	
C	61,84	61,55	61,45	61,54
H	10,43	10,41	10,54	10,26
N	—	—	18,01	17,95
O	—	—	10,00	10,25
			100,00	100,00

Diese Ziffern ergeben aber, wie aus der beigefügten gut übereinstimmenden Berechnung zu ersehen ist, als den

einfachsten annehmbaren Ausdruck der Zusammensetzung des untersuchten Körpers die Formel: $C_8H_{16}N_2O$; denn diese Substanz ist, wie die Untersuchung der wässrigen Flüssigkeit und der Sodalösung zeigte, von welcher das ursprüngliche Product abgehoben worden war, der einzige Körper, welcher, eine beträchliche Menge von freier Salpetersäure abgerechnet, durch die beschriebene Reaction der salpetrigen Säure auf das Coniin gebildet wird. Vergleicht man nun die oben aufgestellte Formel mit der des Coniins, d. i. $C_8H_{15}N$, so sieht man, dass sich die nitrirte Substanz von diesem durch den Mehrgehalt von $N + H + O$ unterscheidet, und es erscheint angesichts des Mehrgehaltes von 1 Aeq. Wasserstoff geradezu unmöglich, dass sich der neue Körper bereits bei der Einwirkung des trocknen salpetrigsauren Gases auf das wasserfreie Coniin gebildet haben könne.

Ich glaube vielmehr, gestützt auf die erwähnten Thatsachen annehmen zu müssen, dass das Coniin beim Durchleiten von trockenem salpetrigsauren Gas, sich zunächst mit diesem zu dem Complex $C_8H_{15}N, N_2O_3$ verbinde, aus welchem erst beim Hinzufügen von Wasser der untersuchte ölartige Körper nach folgender Gleichung hervorgeht:

$$C_8H_{15}N . N_2O_3 + H_2O = C_8H_{16}N_2O + NO_3H.$$

Fasst man die Formel $C_8H_{16}N_2O$ schärfer ins Auge, so fällt alsbald ihre Analogie mit der Formel des Conydrins: $C_8H_{17}NO$ auf. Vergegenwärtigt man sich nämlich die merkwürdigen Fälle von Substitution des Wasserstoffs durch Stickstoff, die im Laufe der letzten Jahre von P. Griess entdeckt worden sind, so ergiebt sich sofort die Möglichkeit, dass der neue Körper als Conydrin betrachtet werden könnte, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. N ersetzt ist:

$$C_8H_{16}N_2O = C_8 \left.\begin{matrix} H_{16} \\ N \end{matrix}\right\} NO.$$

Obgleich nun bei näherer Betrachtung sowohl die Umstände der Entstehung wie die bisherigen Ergebnisse der weiteren Untersuchung zum Theil in directem Widerspruche mit dieser Auffassung stehen, so will ich mir doch bis auf Weiteres der Kürze halber erlauben, den neuen Körper im Sinne dieser Ansicht *Azoconydrin* zu nennen.

Specielle Untersuchung des Azoconydrins.

Das Azoconydrin löst sich in wasserfreiem Aether in allen Verhältnissen auf. Leitet man durch die ätherische Lösung desselben einen Strom von trocknem Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung, so gesteht die Flüssigkeit entweder sogleich oder nachdem ein Theil des Lösungsmittels verdampft ist, zu einem Magma haarfeiner Krystallnadeln von blendend weisser Farbe. Da eine Lösung von salzsaurem Coniin in absolutem Weingeist beim Zusatze eines Ueberschusses von wasserfreiem Aether ganz dieselbe Erscheinung darbietet, und da ferner die erhaltenen Krystalle beim Zusatz von Kalilösung den intensivsten Geruch nach Coniin verbreiteten, so musste man wohl annehmen, dass durch die Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf die ätherische Lösung des Azoconydrins Coniin regenerirt werde. Allein die Elementaranalyse der erhaltenen Krystalle gab von der Zusammensetzung des salzsauren Coniins beträchtlich abweichende Zahlen; denn 0,2752 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt: 0,6263 Kohlensäure und 0,2832 Wasser, was 62,07 p.C. Kohlenstoff und 11,34 p.C. Wasserstoff entspricht, während das salzsaure Coniin 59,44 p.C. Kohlenstoff und 9,91 p.C. Wasserstoff enthält.

Eine bei weitem nicht so beträchtliche Abweichung bieten dagegen diese Zahlen von der Zusammensetzung des salzsauren Aethylconiins dar; denn dieser Verbindung entsprechen 63,55 p.C. C und 10,55 p.C. H. Ich folgerte hieraus, dass bei dem hier eingeschlagenen Verfahren durch die gleichzeitige Bildung von Aethylchlorür die Aethylisirung des regenerirten Coniins veranlasst wurde, und beschloss desshalb trockenes Salzsäuregas auf Azoconydrin in Substanz einwirken zu lassen. Zu diesem Zwecke wurden 1,6428 Grm. Azoconydrin in ein dünnwandiges Glaskügelchen eingeschlossen und dieses in eine Glasröhre von etwa 220 C.C. Rauminhalt gebracht. Die Glasröhre wurde hierauf an beiden Enden eng ausgezogen und trocknes Salzsäuregas so lange durchgeleitet bis jede Spur von atmosphärischer Luft verdrängt war. Alsdann wurden die ausgez

nen Enden mittelst des Löthrohres zugeschmolzen und durch Schütteln der Röhre das Glaskügelchen zertrümmert. Die Stelle der Glasröhre, auf welcher sich das ausgeflossene Azoconydrin ausgebreitet hatte, erwärmte sich sogleich in merklichem Grade; die Flüssigkeit färbte sich etwas tiefer gelb, während sich kleine Gasbläschen aus derselben entwickelten. Beim Hindurchsehen in der Richtung der Längenaxe des Glasrohrs war ein schwach gelblicher Stich des eingeschlossenen Gasgemenges bemerkbar. Nachdem die Einwirkung längere Zeit gedauert hatte und schliesslich durch Eintauchen der Röhre in siedendes Wasser befördert worden war, war die Flüssigkeit fast gänzlich verschwunden, und statt derselben ein hellgelbgefärbter Krystallbrei entstanden. Beim Oeffnen der Röhre unter Quecksilber drang dasselbe sogleich ein und erfüllte einen Theil des Raumes zum Beweise, dass das absorbirte Chlorwasserstoffgas von dem durch die Zersetzung des Azoconydrins entwickelten Gase, seinem Rauminhalte nach, nur theilweise ersetzt worden war. Das eingetretene Quecksilber wurde sogleich an der Oberfläche blind und adhärirte stark an den Wänden der Röhre.

Die letzte Erscheinung war offenbar auf Rechnung der kleinen Beimengung von salpetriger Säure oder durch die Einwirkung derselben auf das Salzsäuregas gebildetem Chlor zu setzen, welche sich bereits durch den schwach gelblichen Stich des Gasgemenges verrathen hatte.

Der Rückstand in der Röhre liess, nachdem das überschüssige Salzsäuregas durch Kalilösung beseitigt war, neben dem aromatischen Geruche von unverändertem Azoconydrin den stärksten Coniingeruch wahrnehmen.

Was nun das Gasgemenge betrifft, welches durch die Einwirkung des Chlorwasserstoffsäuregases auf das Azoconydrin entstanden war, so musste, wie schon erwähnt, aus der gelblichen Färbung desselben nothwendiger Weise auf die vorausgegangene Bildung einer kleinen Meege von salpetriger Säure geschlossen werden; dass aber diese Beimengung nur sehr unbedeutend und unwesentlich war, ging sowohl aus der höchst geringen Färbung des Gasgemenges, wie auch aus dem Umstande hervor, dass ich trotz der

darauf verwendeten Mühe nicht im Stande war, von der Oberfläche des Quecksilbers und den Wandungen der Röhre eine nachweisbare Menge von Calomel zu sammeln. Von jenem Antheile des Gasgemenges, welcher nach Absorption des Chlorwasserstoffs mittelst eingeführter Kalikugeln übrig blieb, wurde eine entsprechende Menge in einen graduirten Cylinder übertragen und nach den entsprechenden Vorversuchen concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzugebracht und mit dem Gase in Berührung gelassen, so lange Volumverminderung zu bemerken war. 24,19 Volumtheile des Gasgemenges hinterliessen hierbei 8,14 Volumtheile eines Gases, welches sich durch sein ganzes Verhalten als reiner Stickstoff charakterisirte. Das durch die Zersetzung des Azoconydrins mittelst Chlorwasserstoff gebildete Gasgemenge besteht mithin aus 2 Volumtheilen NΘ und 1 Volum N. — Das gefundene Volumverhältniss entspricht, wie man sieht, fast mit vollständiger Genauigkeit diesem einfachen Zahlenverhältnisse. Ohne Zweifel konnte aber bei dem vorliegenden Versuche nur ein annäherndes Resultat erwartet werden und man muss wohl die so überraschende Uebereinstimmung mit der Theorie auf Rechnung des Zufalls setzen.

Der in der Röhre zurückgebliebene Krystallbrei war bei diesem Versuche durch das Eindringen des Quecksilbers und noch mehr durch die Einführung von 2 Kalikugeln für die weitere Untersuchung unbrauchbar geworden; der Versuch wurde daher mit beiläufig der doppelten Menge Azoconydrin ganz in derselben Weise wiederholt und diesesmal der Krystallbrei sogleich nach Eröffnung der Röhre in absolutem Weingeist aufgelöst und nach einmaligem Umkrystallisiren und Waschen mit Aether der Elementaranalyse unterzogen. 0,1960 Substanz gaben hierbei mittelst Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt 0,4279 Kohlensäure und 0,1820 Wasser.

Diese Zahlen ergeben nachstehende procentische Zusammensetzung:

Gefunden.		Berechnet.
C	59,54	59,44
H	10,32	9,91
N	—	8,67
Cl	—	21,98
		100,00

Die nebenan gesetzte Berechnung entspricht aber der Zusammensetzung des salzsauren Coniins.

Versucht man die Ergebnisse des eben dargelegten Zersetzungsprocesses durch ein Schema zu veranschaulichen, so erkennt man sogleich die Unmöglichkeit, die stattfindenden Zersetzungserscheinungen in ungezwungener Weise zu deuten, so lange man die oben für das Azoconydrin aufgestellte Formel $\mathrm{C_8H_{16}N_2O}$ festhält. Verdoppelt man aber diesen Ausdruck und setzt die Formel des Azoconydrins $= \mathrm{C_{16}H_{32}N_4O_2}$, so ergiebt sich für die Zersetzung des Azoconydrins durch das Chlorwasserstoffgas nachstehendes Schema:

$$\mathrm{C_{16}H_{32}N_4O_2 + 2ClH = 2(C_8H_{15}N, ClH) + N + NO + H_2O}.$$

Da jedoch auch dieses Schema die unzulässige Voraussetzung involvirt, dass bei dieser Zersetzung aus dem Complex des Azoconydrins ein einfaches Stickstoffatom austritt, so unternahm ich den Versuch, die Formel des Azoconydrins durch die Bestimmung der Dampfdichte festzustellen. Ich führte diese Bestimmung nach dem Hofmann'schen Verfahren unter Einhaltung der weiter unten Seite 280 und folgende genau beschriebenen Modalitäten aus; nur liess ich in die Substanzröhre vor der Erwärmung Wasserstoffgas in grossem Ueberschusse eintreten; es geschah diess — weil sich das Azoconydrin nicht ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzen lässt — mit Rücksicht auf die von Playfair und Wanklyn constatirte Thatsache, dass sich Dämpfe, wenn ihnen eine hinreichende Quantität irgend eines permanenten Gases beigemischt wird, auch bei niedrigen Temperaturen wie wahre Gase verhalten. — Der Versuch wurde, da mir leider kein ganz reines Product zur Verfügung stand, mit Azoconydrin ausgeführt, welches bei der Verbrennung folgende Resultate gegeben hatte:

0,2780 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt: 0,6148 Kohlensäure und 0,2499 Wasser;

diese Zahlen entsprechen aber 60,31 p.C. Kohlenstoff und 9,99 p.C. Wasserstoff, während die Zusammensetzung des reinen Azoconydrins 61,54 p.C. Kohlenstoff und 10,26 p.C. Wasserstoff verlangt.

Die Bestimmung der Dampfdichte ergab folgende Werthe:

1. Angewendete Menge der Substanz 0,0535.
2. Beobachtete Capillardepression : 6,24 Millim.
3. Wägungen vor der Erwärmung.

	Millim.
a) Substanzröhre mit Quecksilber	525,7725
„ leer	45,5207
Gewicht des in der Substanzröhre enthaltenen Quecksilbers	480,2518
b) Gewichtsthermometer mit Quecksilber . . .	528,3960
„ leer	45,4315
Gewicht des im Gewichtsthermometer enthaltenen Quecksilbers	482,9655

4. Bestimmung der Niveaustände nach Einfüllung des Wasserstoffgases.

Inneres Niveau	174,56	Millim.
Aeusseres „	167,54	„
Differenz =	7,02	Millim.

Barometerstand = 735,3 Millim.; Temperatur = 15,50° C. —

	Millim.
c) Substanzröhre mit Quecksilber und Wasserstoffgas bei 15,50° C.	373,0185
Substanzröhre leer	45,5207
Gewicht des in der Substanzröhre enthaltenen Quecksilbers	328,4978

5. Temperatur des Oelbads = 174,5° C. = 172,4° Luftthermometer.

Barometerstand im letzten Moment der Erwärmung = 736,3 Millim.

6. Wägungen nach der Erwärmung.

	Millim.
a) Substanzröhre mit Quecksilber und Wasserstoff	255,5310
„ leer	45,5207
Gewicht des in der Substanzröhre gebliebenen Quecksilbers	210,0103

	Millim.
b) Gewichtsthermometer mit Quecksilber . . .	517,1761
„ leer	45,4315
Gewicht des im Gewichtsthermometer gebliebenen Quecksilbers	471,7446

7. Bestimmung der Niveaustände im letzten Momente der Erwärmung:

Aeusseres Niveau 88,35 Millim.
Inneres „ 49,77 „
Differenz = 38,58 Millim.

Aus diesen Daten resultirt, wenn die Tension des Quecksilberdampfes bei 172,4° Luftthermometer: = 8,79 Millim. und der Rauminhalt des Quecksilbers bei der genannten Temperatur = 1,03567 gesetzt wird, das Volum des Azoconydrindampfes bei 172,4° und bei 772,44 Millim. Druck = 2,9816 C. C. was 1,858 C. C. bei Normaldruck und Normaltemperatur und folglich die Dampfdichte des Azoconydrins = 22,25 ergiebt.

Nimmt man aber im Aequivalent des Azoconydrins 4 Volume an, so führt das obige Resultat für diese Substanz zu der Formel: $C_{32}H_{64}N_8O_4$; denn die hiernach berechnete Dampfdichte ist = 21,50.

Das Zersetzungsschema, welches weiter oben aufgestellt wurde, erhält demgemäss durch abermalige Verdopplung folgende Gestalt:

$$C_{32}H_{64}N_8O_4 + 4HCl = 4(C_8H_{15}N . HCl) + 2N + 2NO + 2H_2O.$$

Was nun jene Abänderungen der ganzen Operation betrifft, welche dadurch bedingt sind, dass man die bereits zugeschmolzene Substanzröhre zum Zwecke der Einbringung des Wasserstoffgases neuerdings öffnen und dann abermals zuschmelzen muss, so hoffe ich bei Wiederholung des Versuchs mit Substanz von völlig sicher gestellter Reinheit noch einige nicht unerhebliche Verbesserungen der bei diesem Versuche in Anwendung gebrachten Manipulation anbringen zu können und behalte mir desshalb vor, dieselben erst dann ausführlich zu besprechen.

Dass sich aber bei dem in Rede stehenden Versuche in der That die ganze Quantität des in die Substanzröhre gebrachten Azoconydrins in Dampf verwandelt hatte, konnte

an dem völligen Verschwinden der dunkelrothgelben Tröpfchen, die während der früheren Stadien der Erwärmung auf dem Quecksilbermeniscus und an den Wandungen der Glasröhre sichtbar waren, mit Sicherheit erkannt werden. Wendet man nämlich zum Füllen des Oelbads möglichst durchsichtiges Oel an und gebraucht man ferner den Kunstgriff auf den Boden des Glaskolbens vor Beginn der Erwärmung etwas Quecksilber auszugiessen, so nimmt man bei grellerer Beleuchtung des Locales über der glänzenden Quecksilberfläche den gesammten Inhalt des Kolbens mit grösster Schärfe wahr und kann alle Vorgänge während der ganzen Dauer der Operation genau beobachten.

Selbstverständlich muss zugleich mit der zuerst aufgestellten Formel auch der Gedanke an jene einfache Beziehung des Azoconydrins zum Conydrin aufgegeben werden, welche dieser Name eigentlich ausdrückt und wenn ich denselben dessenungeachtet für jetzt noch beibehalte, so geschieht es bloss desshalb, weil mich meine bisherigen Erfahrungen nicht in den Stand setzten, mir irgend eine andere plausible Ansicht über die Zusammensetzungsweise dieses Körpers zu bilden.

Führte die Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf das Azoconydrin zur Regeneration des Coniins, so hatte ein anderer Versuch, an dessen Beschreibung ich jetzt gehen will, ein weitergehendes Resultat, das gleichfalls von geringer Erheblichkeit für das Verständniss des Azoconydrins, aber von desto grösserem Belange für die Aufklärung der Natur des Coniins ist.

Behandelt man nämlich grössere Mengen von Azoconydrin mit einem Ueberschusse von wasserfreier Phosphorsäure, so tritt bei 80—90° C. eine mächtige Reaction ein.

Gleichzeitig mit einer äusserst lebhaften Gasentwicklung, die binnen wenigen Secunden beendigt ist, bemerkt man hierbei die Bildung einer gelblich gefärbten, ölartigen Flüssigkeit, deren Dämpfe einen höchst penetranten und widerwärtigen Geruch von eigenthümlichem Character verbreiten. Um bei diesem Versuche gleichzeitig den stürmischen Gang der Zersetzung zu mässigen und das auftretende Gas nebst dem ölartigen [illegible] sam-

meln und untersuchen zu können, wurde die Operation in folgender Weise ausgeführt:

6,1 Grm. Azoconydrin wurden mit 24 Grm. Glaspulver und 12 Grm. wasserfreier Phosphorsäure in eine tubulirte Retorte gebracht, an die eine kleine Vorlage luftdicht angepasst war. Die Vorlage ihrerseits war mit einem Gasentwicklungsrohr von mehr als 760 Millim. Höhe und mit einem kurzen an einer Stelle eng eingeschnürten Röhrchen verbunden, das mit einer kräftig wirkenden Luftpumpe communicirte. — Durch den Tubulus der Retorte wurde nun mittelst einer gleichfalls eingeschnürten Glasröhre in den ganzen Apparat ein Strom von vollkommen trockner Kohlensäure geleitet, während die obenerwähnte Gasentwicklungsröhre in Quecksilber eingetaucht war; nachdem die atmosphärische Luft gänzlich durch Kohlensäure verdrängt war, wurde sodann die Luftpumpe in Thätigkeit gesetzt und der möglichst luftleer gemachte Apparat an den Einschnürungsstellen der beiden oben erwähnten Röhrchen zugeschmolzen. Hierauf wurde ein geräumiger Recipient über der Mündung der Gasentwicklungsröhre auf der Brücke der pneumatischen Wanne aufgestellt, und die Retorte vorsichtig im Oelbade erwärmt.

Die Reaction trat ein, als die Temperatur des Oelbads 90° C. erreicht hatte; es entwickelten sich in einem Zeitraume von höchstens 20 Secunden ungefähr 300 C. C. Gas und in die mit Eis abgekühlte Vorlage destillirten fast eben so rasch 1½ Grm. von dem erwähnten ölartigen Körper über. Die Gasentwicklung war nach dem angegebenen Zeitraume so vollständig beendigt, dass das Quecksilber 6—8 Zoll hoch in die Gasentwicklungsröhre zurückstieg.

Dagegen vermehrte sich die Menge des ölartigen Körpers, während die Temperatur des Oelbades bis auf 140° C. erhöht wurde, noch fast auf das Doppelte des ursprünglichen Betrags. Allein der sorgfältigen Abkühlung ungeachtet, hatten sich bei diesem Versuche die Dämpfe des ölartigen Körpers nicht vollständig in der kleinen Vorlage verdichtet, sondern ein allerdings nicht sehr erheblicher Theil war von dem Gasstrome in den Recipienten mit übergerissen, und erst dort condensirt worden. Ich modificirte

desshalb den Versuch bei den spätern Ausführungen in der Weise, dass ich dem Azoconydrin anstatt der vierfachen die achtfache Gewichtsmenge Glaspulver und statt der doppelten die dreifache Gewichtsmenge wasserfreier Phosphorsäure beimischte, und statt einer einzigen Vorlage ein System von 3 Vorlagen zwischen die Retorte und den Gasrecipienten einschaltete. Auf diese Weise unterwarf ich nach und nach 39 Grm. Azoconydrin in Partien von 7, 12 und 20 Grm. der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure. In der ersten und zu einem kleinen Theile in der zweiten Vorlage, sammelte sich jedesmal eine nicht unbeträchtliche Menge des ölartigen Destillats; die Gesammtausbeute aller drei Destillationen belief sich auf nahezu 12 Grm. Das rohe Destillat wurde nun zweimal, das erste Mal in continuo, das zweite Mal in zwei Fractionen und mit eingesenktem Thermometer, jedesmal aber im Kohlensäurestrom rectificirt. Der Stand des Thermometers variirte während des ganzen Verlaufs der Destillation von 125—129° C.; die erste Fraction, die die Hauptmasse bildete, wurde bei 125—127°, die zweite bei 127—129° C. aufgefangen. Die Gesammtmenge des rectificirten Products betrug 10 Grm.

Der so gereinigte ölartige Körper zeigte folgende Eigenschaften: Er stellte eine vollkommen farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen dar, die sich auch bei Zutritt der atmosphärischen Luft dem Anscheine nach unverändert überdestilliren lässt. Der Siedepunkt der vollkommen reinen Substanz wurde bei 738 Millim. Barometerstand = 126° C. gefunden; das specifische Gew. ergab sich bei 15° C. = 0,76076. — Er ist vollkommen indifferent gegen Pflanzenfarben, in Wasser gänzlich unlöslich, in Weingeist und Aether löslich; sein Geruch ist äusserst penetrant und lange haftend und erinnert zugleich an Cyanamyl und Leuchtgas.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

0,1709 Grm. der ersten Fraction des obenerwähnten rectificirten Products gaben mittelst Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt 0,5480 Kohlensäure und 0,1983 Wasser.

Diess entspricht in 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet:
C	87,45	87,27
H	12,89	12,73
	100,34	100,00

Die Berechnung ergiebt als den einfachsten Ausdruck der Zusammensetzung des untersuchten Körpers die Formel C_8H_{14}. — Um diese Formel durch die Bestimmung der Dampfdichte zu controliren, schlug ich, da mir nur äusserst wenig Material zur Ausführung dieses Versuchs zu Gebote stand, das von Hofmann zur Bestimmung der Dampfdichte des Triäthylphosphins in Anwendung gebrachte Verfahren ein und führte dasselbe im Sinne der Andeutungen, die Hofmann über die Durchführung dieser Methode (S. 10 des I. Supplementbandes von Liebig's Annalen, Jahrgang 1861) veröffentlichte, mit der einzigen, bezüglich der Ausführungsmodalitäten, erheblicheren Abweichung aus, dass ich nicht die durch die Dampfbildung verdrängte, sondern die in der Röhre zurückgebliebene Quecksilbermenge der Wägung unterzog. Auch erwärmte ich gleichzeitig mit der die Substanz enthaltenden Röhre eine zweite, in gleichen Dimensionen aus derselben Glassorte angefertigt, die nichts als Quecksilber enthielt. Auf diese Weise war ich jeder vorläufigen Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten der angewendeten Glassorte völlig überhoben und erfuhr unmittelbar durch das Zurückwägen beider Röhren nach erfolgter Erwärmung, wie viel von dem aus der Substanzröhre ausgeflossenen Quecksilber auf Rechnung der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers und wie viel auf Rechnung der stattgehabten Dampfbildung zu setzen sei.

Die beiden Röhren, von denen ich die zur Aufnahme der Substanz bestimmte, als Substanzröhre, die andere ihrer analogen Function halber als Gewichtsthermometer bezeichnen will, wurden aus verschiedenen Stücken einer und derselben längeren Glasröhre angefertigt und die Substanzröhre in Millimeter abgetheilt. Beim Gewichtsthermometer, so wie bei der Substanzöhre wurde das Eine der beiden Endstücke möglichst massiv ausgezogen und dann so gekrümmt, dass es als Aufhängungshaken dienen konnte. Das andere Ende der Substanzröhre wurde, nachdem eine abgewogene

Menge der Substanz in ein dünnwandiges Glaskügelchen eingeschlossen, hineingebracht worden war, gleichfalls vor der Glasbläserlampe zu einem capillarischen Rohr von solcher Länge ausgezogen, dass es parallel zum Körper der Substanzröhre umgebogen, bis zur halben Höhe derselben reichte. Das andere Ende des Gewichtsthermometers wurde kürzer und stärker im Glase, aber gegen die Spitze zu noch feiner ausgezogen und in ähnlicher Weise umgebogen. Beide Röhren wurden hierauf leer gewogen und sodann das Füllen mit Quecksilber in folgender Weise bewerkstelligt.

Die Röhren wurden senkrecht eingestellt und das parallel ausgezogene Ende derselben mittelst einer Kautschukröhre mit einer langen Trichterröhre verbunden. Durch diese Trichterröhre wurde dann frisch ausgekochtes Quecksilber, das in einem hermetisch geschlossenen Gefässe erkaltet war, so lange eingegossen, bis es ohne ein Luftbläschen zu hinterlassen die ganze Röhre ausgefüllt hatte, und bei der haarfeinen Spitze des hakenförmigen Endes ausfloss. Nun wurde der Hahn der Trichterröhre abgesperrt, worauf das Ausfliessen des Quecksilbers aufhörte, sobald sich das Quecksilber in dem Trichterrohr mit jenem in der Glasröhre in's Niveau gestellt hatte; indem man jetzt der Glasröhre mit grösster Vorsicht eine äusserst geringe Neigung gegen die senkrecht stehende Trichterröhre gab, wurde durch ein fast unmerkliches Zurückweichen des Quecksilbers in der fein ausgezogenen Spitze des Häckchens so viel freier Raum gewonnen, dass man dieselbe vor dem Löthrohre rasch zuschmelzen konnte.

Um nun die mit Quecksilber gefüllten Apparate der Wägung zu unterziehen, wurde folgendes Verfahren beobachtet: beide Röhren wurden unmittelbar nach dem Anfüllen und Abschmelzen der Spitzen mit den offenen Endstücken in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder getaucht, in welchen gleichzeitig ein Normalthermometer eingesenkt wurde, während ein zweites Instrument neben dem Gefässe in der Luft aufgehängt war.

Sobald beide Thermometer die völlig gleiche Temperatur zeigten, wurden die beiden Röhren an den Klem-

men, in welchen sie aufgestellt waren, vorsichtig aus dem Cylinder herausgezogen und in das etwas kältere Wagzimmer transportirt; dort wurden die etwa aussen adhärirenden Quecksilberkügelchen mit Hilfe eines weichen, an einem langen Stiele befestigten Pinsels abgestreift und hierauf unmittelbar die Wägung ausgeführt.

Indem man nun nach geschehener Wägung der mit Quecksilber gefüllten Röhren, die Gewichtsmengen des in denselben enthaltenen Quecksilbers der Differenz ihrer Gewichte vor und nach dem Anfüllen mit Quecksilber gleichsetzt, begeht man durch Vernachlässigung des Gewichtes der atmosphärischen Luft, die bei der ersten Wägung in den Röhren enthalten war, einen Fehler, der je nach dem Rauminhalte der Röhren 2—9 Centigr. betragen kann. Da aber dieser Fehler Gewichtsmengen von 200—1000 Grm. Quecksilber betrifft, und somit erst auf die 5. Stelle 5 bis 6ziffriger Verhältnisszahlen fällt, so kann er ohne Bedenken vernachlässigt werden. Nun wurde die Substanzröhre mittelst des zugeschmolzenen Glashakens, das Gewichtsthermometer hingegen mittelst der Krümmung des offenen capillarischen Endstücks in den Oehren zweier gleichlanger Eisendrähte an einem Spundkorke aufgehängt, welcher den Verschluss eines geräumigen Glaskolbens bildete. Durch eine im Mittelpunkte des Korks angebrachte Bohrung wurde ferner ein Thermometer in den Glaskolben eingeführt. Hierbei wurde Sorge getragen, dass die beiden Glasröhren sich in der Axenlinie des Glaskolbens tangirten, und dass die Kugel des Thermometers sich im Mittelpunkte des Glaskolbens und zugleich in der halben Höhe beider Röhren befand, während jener Punkt der Scala, welcher die Grenze der beabsichtigten Temperatur bezeichnete, noch eben über den Kork hervorragte. Die beigezeichnete Figur veranschaulicht den so zusammengestellten Apparat in verjüngtem Maassstabe.

Was die natürlichen Dimensionen desselben betrifft, so liegt es auf der Hand, dass sie in umgekehrtem Verhältnisse zu der Dampfdichte des zu untersuchenden Körpers stehen müssen; hat man aber eine gute Wage von hinreichend starker Construction zu seiner Verfügung, so wird

man in allen Fällen am besten thun, Röhren von beiläufig



1 Kilogr. Quecksilbergehalt anzuwenden; denn Röhren von dieser Dimension werden selbst für Substanzen von geringerer Dampfdichte ausreichen und eine um so grössere Genauigkeit bei Substanzen von sehr grosser Dampfdichte gewähren.

Was endlich die anzuwendende Menge von Substanz anbelangt, so wird man beispielsweise bei Röhren von dem bezeichneten Rauminhalt, wenn die Dampfdichte der zu untersuchenden Verbindung = 3,0 oder nur um weniges grösser ist, nicht mehr als 1 Decigr. in Anwendung bringen können.

Die Erwärmung des Glaskolbens wurde, nachdem die Röhren eingehängt waren, in folgender Weise ausgeführt:

Ein grosser gusseisener Kochtopf, in welchem der Glaskolben auf einer Korkunterlage senkrecht aufgestellt und unverrückbar befestigt war, wurde bis zu $\frac{3}{4}$ der Halshöhe des Kolbens mit Oel angefüllt und hierauf mit der Vorsicht angeheizt, dass das Oel beständig umgerührt und sobald die Temperatur desselben nahezu die gewünschte Höhe erreicht hatte, die Feuerung völlig entfernt und die letzte Steigerung der Wärme im Glaskolben ausschliesslich der nachträglichen Wirkung des Oelbades und der überhitzten Gusseisenmasse des Topfes überlassen wurde.

Hierdurch wurde zuletzt ein äusserst langsames Ansteigen der Temperatur und eine solche Gleichförmigkeit der Erwärmung erzielt, dass das Thermometer im Oelbade und dem Glaskolben während des letzten Stadiums derselben genau die gleiche Temperatur anzeigten. Die Operation wurde beendigt, sobald der Stand desselben im Glaskolben möglichst nahe der beabsichtigten Temperatur

stationär wurde und einige Minuten hindurch völlig unverändert blieb.

Zu den bereits gewonnenen Daten mussten auch noch folgende hinzugefügt werden:

a) Das Gewicht der Substanzröhre und des Gewichtsthermometers nach erfolgter Erwärmung und wieder stattgefundener Abkühlung.

b) Der Druck, unter welchem sich der gebildete Dampf im letzten Momente der Erwärmung befunden hatte.

Um das 1. Datum zu gewinnen, wurde sogleich nach Beendigung der Operation der grösste Theil des Oeles aus dem Oelbade ausgeschöpft und die Röhren in dem erkaltenden Kolben gelassen bis das eingesenkte Thermometer die Temperatur des Locales angenommen hatte.

Das 2. Datum wurde in folgender Weise ermittelt:

Falls sich aus der Menge des zurückgebliebenen Quecksilbers ergab, dass das innere Niveau im letzten Momente des Ausfliessens höher als das äussere gewesen sein musste, wurde die Spitze des Glashakens mittelst einer Feile abgebrochen, während gegen die offene Mündung des untern Endstücks ein dünnes Wachsscheibchen so lange mit mässiger Stärke angepresst wurde, bis das Quecksilber ganz allmählich bis zum Wachsscheibchen gestiegen war. In diesem Momente wurde das Wachsscheibchen durch einen verstärkten Druck hermetisch auf der Mündung des Capillarrohres befestigt.

Falls sich umgekehrt aus der in der Substanzröhre zurückgebliebenen Quecksilbermenge ergab, dass sich das innere Niveau im letzten Momente des Ausfliessens unter dem äusseren befunden haben musste, wurde die Röhre nachdem die Spitze des Glashakens abgesprengt war, so lange vorsichtig geneigt, bis das Quecksilber genau die Mündung des Capillarrohres erreicht hatte und dann gleichfalls das Wachsscheibchen hermetisch aufgedrückt. Das Ablesen erfolgte an der Millimeterscala, welche in der Weise aufgetragen worden war, dass sie mit der Axe der Substanzröhre und dem Capillarrohr in eine Ebene fiel.

Noch blieb bei Berechnung des Druckes und des unter diesem Drucke befindlichen Dampfvolums, die Capillardepression des Quecksilbers, sowie die lineare und kubische Ausdehnung desselben und die Tension des Quecksilberdampfes bei dem angewendeten Temperaturgrade in Anschlag zu bringen. Die Grösse der Capillardepression wurde für jede in Anwendung gebrachte Substanzröhre, durch unmittelbare Beobachtung ermittelt; die Tension des Quecksilberdampfes wurde nach den von Regnault veröffentlichten Daten (siehe Seite 40, Jahrgang 1860 des Jahresberichtes von Kopp und Will) in Rechnung gebracht.

Nach diesem Verfahren wurde die Dampfdichte des weiter oben beschriebenen Kohlenwasserstoffs mittelst zweier Versuche bei einer Temperatur, die 70—75° über dem Siedepunkt desselben lag, an Quantitäten von 27 und 35 Milligr. Substanz bestimmt und hierbei folgende Werthe erhalten.

I. Versuch.

Substanzmenge 0,0271. Beobachtete Capillardepression = 6,40 Millim.

Wägungen vor der Erwärmung.

	Millim.
Substanzröhre mit Quecksilber	204,8083
„ leer	15,5980
Gewicht des in die Substanzröhre eingefüllten Quecksilbers	189,2103
Gewichtsthermometer mit Quecksilber	201,1561
„ leer	15,1771
Gewicht des in das Gewichtsthermometer eingefüllten Quecksilbers	185,9790

Temperatur bei Bestimmung der Dampfdichte = 200° C. = 197,3° Luftthermometer.

Barometerstand bei Bestimmung der Dampfdichte = 736,8 Millim. bei 14,0° C.

Wägungen nach der Erwärmung.

	Millim.
Substanzröhre mit Quecksilber	66,0921
„ leer	15,5980
Gewicht des in der Röhre gebliebenen Quecksilbers	[illegible]

	Millim.
Gewichtsthermometer mit Quecksilber	195,6331
„ leer	15,1771
Gewicht des in der Röhre gebliebenen Quecksilbers	180,4560
Inneres Quecksilber-Niveau in der Substanzröhre	246,0
Aeusseres „ „ „ „	227,3
Niveau-Differenz	18,7

Da nun bei der angewendeten Temperatur die Quecksilbertension = 18,5 und der Raumgehalt des Quecksilbers = 1,0363 ist, so ergiebt sich aus den obigen Werthen die Dampfdichte des untersuchten Kohlenwasserstoffs = 3,77.

II. Versuch.

Substanzmenge = 0,0355. Beobachtete Capillardepression = 6,40 Millim.

Wägungen vor der Erwärmung.

	Millim.
Substanzröhre mit Quecksilber	228,3270
„ leer	12,4847
Gewicht des in die Substanzröhre eingefüllten Quecksilbers	215,8423
Gewichtsthermometer mit Quecksilber	201,1415
„ leer	15,1771
Gewicht des in die Röhre gefüllten Quecksilbers	185,9644

Temperatur bei Bestimmung der Dampfdichte = 204,5° C. = 201,7° Luftthermometer.

Barometerstand bei Bestimmung der Dampfdichte = 737,5° Millim. bei 12,5° C.

Wägungen nach der Erwärmung.

	Millim.
Substanzröhre mit Quecksilber	46,7155
„ leer	12,4847
Gewicht des in der Substanzröhre zurückgebliebenen Quecksilbers	34,2308
Gewichtsthermometer voll	195,6175
„ leer	15,1771
Gewicht des im Gewichtsthermometer gebliebenen Quecksilbers	180,4404
Inneres Quecksilber-Niveau	13,10
Aeusseres „	13,07
Niveau-Differenz	0,03

Aus diesen Daten ergiebt sich, da bei 201,7° Luftthermometer die Tension des Quecksilberdampfes = 22 Millim. und der Raumgehalt desselben = 1,03713 ist, die Dampfdichte des untersuchten Körpers = 3,80. — Die nach der Formel C_8H_{14} berechnete Dampfdichte ist aber = 3,56. Berücksichtigt man, dass die beiden Bestimmungen mit so kleinen Mengen von Substanz ausgeführt wurden, so darf man wohl in der hierbei erreichten Uebereinstimmung eine völlig genügende Bestätigung der aufgestellten Formel erblicken. Nachdem solchergestalt die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs festgestellt war, erübrigte noch die Untersuchung des Gases, das durch die Zersetzung gebildet worden war. Es bestand, wie die Untersuchung zeigte, nachdem eine kleine Menge von der Luftpumpe zurückgelassener Kohlensäure durch Kalihydrat und eine höchst geringe Menge Stickoxyd durch Eisenvitriollösung entfernt worden war, aus nahezu reinem Stickstoff. Der Zersetzungsprocess, welcher durch Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf das Azoconydrin eingeleitet wird, lässt sich, diesen Thatsachen entsprechend, mittelst eines höchst einfachen Schema's veranschaulichen:

$$C_8H_{16}N_2O - H_2O = C_8H_{14} + 2N.$$

Man sieht, dass diese Reaction mit meiner ursprünglichen Annahme bezüglich der Zusammensetzungsweise des Azoconydrins weit eher in Einklang gebracht werden könnte, als das Ergebniss der Zersetzung durch Chlorwasserstoffgas. Allein von ungleich grösserer Bedeutung ist sie offenbar für das Verständniss des Coniins.

Der erste Blick auf die Formel des Kohlenwasserstoffs lässt sogleich seine innige Beziehung zur Zusammensetzung des Coniins errathen. Ich vermuthete in ihm sofort das zweiatomige Alkoholradical dieser Imidbase und beschloss demgemäss ihn jener classischen Versuchsreihe zu unterziehen, mittelst welcher Würtz die Natur der Glykole in so prägnanter Weise charakterisirt hat. Obgleich ich nun leider wegen Mangel an Material diese Untersuchung vorläufig nicht über den ersten Anfang erstrecken konnte, so genügen doch schon die bis jetzt erlangten Resultate,

diese Vermuthung vollkommen zu bestätigen. Diesen Resultaten zufolge ist der dargestellte Kohlenwasserstoff in der That *Conylen* und demgemäss die Formel des Coniins:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Specielle Untersuchung des Conylens.

Da Brom in Substanz auch bei sehr sorgfältiger Abkühlung auf das Conylen mit äusserster Heftigkeit einwirkt, so wurden in eine ziemlich enge, graduirte Glasröhre 2,70 Volumtheile Brom, darüber eine Schichte Wasser, und endlich, durch das Wasser vom Brom getrennt, 7,20 Volumtheile Conylen eingetragen. Auf diese Weise konnte nur die wässrige Lösung des Broms sehr allmählich auf das Conylen einwirken, und die Reaction, die durch vorsichtiges Schütteln befördert wurde, war nach etwa zwölf Stunden beendigt. Das Conylen war nun völlig verschwunden, das Wasser völlig entfärbt und statt des Broms ein sehr schwerer, ziemlich dickflüssiger ölartiger Körper von dunkel hyacinthrother Farbe und eigenthümlich senfartigem Geruche auf dem Boden der Glasröhre wahrzunehmen. Es wurde nun so viel Bromwasser zugesetzt, dass auch nach anhaltendem Schütteln keine vollständige Entfärbung erfolgte und hierauf verdünnte Kalilauge zugesetzt, um das überflüssige Brom zu beseitigen; allein der ölartige Körper wurde durch die Einwirkung der Kalilauge zwar dünnflüssiger und heller gefärbt; doch behielt er immer noch eine hellhyacinthrothe Farbe, und eine vorläufige Analyse zeigte, dass er beträchtlich mehr Brom enthielt, als dem Verhältnisse von 2 Aequivalent Brom auf 1 Aequivalent Conylen entspricht. Da ferner das rohe gebromte Product sich auch nicht durch Destillation im Kohlensäurestrome reinigen liess, sondern sich bei diesem Versuche, als die Temperatur beiläufig 180° C. erreicht hatte, unter Zurücklassung einer dunkelbraunen zähflüssigen Masse und reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoffgas zersetzte, so verliess ich diesen Weg der Darstellung und schlug den folgenden ein.

Eine weingeistige Lösung von Conylen wurde unter sorgfältiger Abkühlung der Flüssigkeit mit einer weingeistigen Lösung von Brom versetzt, bis die Mischung, auch nachdem sie einige Secunden geschüttelt worden war, einige Zeit hindurch eine schwach gelbe Färbung beibehielt.

Hierauf wurde sogleich die Abscheidung des gebromten Kohlenwasserstoffs durch Zusatz von Wasser bewerkstelligt, und der blassgelb gefärbte schwere ölartige Körper, der sich hierbei rasch absetzte, nachdem er nach einander mit sehr verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen worden war, in Aether gelöst, in dieser Lösung mit Chlorcalcium entwässert und endlich durch Abdunstung im Vacuum von dem beigemischten Aether befreit. Die Auflösung in Aether hatte hierbei nur den Zweck, eine Flüssigkeit von geringerem specifischen Gewicht der Einwirkung des Chlorcalciums auszusetzen; denn bringt man das Chlorcalcium unmittelbar zu dem wasserhaltigen schweren, ölartigen Körper, so scheidet sich die concentrirte wässrige Lösung von Chlorcalcium, die sich zunächst bildet, in Form einer schaumigen Masse auf der Oberfläche des Oeles aus und das Oel selbst bleibt fortwährend trüb.

Das so dargestellte, gereinigte und entwässerte Product bietet folgende Eigenschaften dar: Es ist blassgelb gefärbt, in Wasser vollkommen unlöslich, in Weingeist und Aether löslich; sein spec. Gew. wurde bei 16,25° C. = 1,5679 gefunden; sein Geruch ist widerlich senfartig. Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab folgende Resultate: 0,2981 Substanz gaben 0,3880 Kohlensäure und 0,1440 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen nachstehender procentischer Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	35,50	35,55
H	5,37	5,19
Br	59,13	59,26
	100,00	100,00

Die beigefügte Berechnung, die, wie man sieht, mit den gefundenen Werthen in bester Uebereinstimmung steht,

entspricht aber der Formel $C_8H_{14}Br_2$, und der untersuchte Körper ist mithin Conylenbromid.

Zersetzung des Conylenbromids durch Kalihydrat.

Bringt man Conylenbromid in einer Proberöhre mit einem Ueberschusse von feingepulvertem Kalihydrat zusammen, so tritt nach einiger Zeit unter bedeutender Wärmeentwickelung eine lebhafte Reaction ein.

Es entwickeln sich farblose Dämpfe, die einen penetranten Geruch nach Conylen verbreiten, und ein ziemlich leicht flüchtiger farbloser, ölartiger Körper verdichtet sich an den Wänden der Eprouvette. Nimmt man die Zersetzung in einem tubulirten Retörtchen vor und destillirt den ölartigen Körper, nachdem man ihn längere Zeit mit Kalihydrat in Berührung gelassen hat, bei einer Temperatur von 150—170° C. im Wasserstoffstrome ab, so erhält man ein gelblich gefärbtes ölartiges Product, das im rohen Zustande im Wasser langsam untersinkt, aber bei nochmaliger Rectification zwischen 140—150° C. etwa sein halbes Gewicht einer völlig farblosen ölartigen Substanz, die specifisch leichter als Wasser ist, liefert. Der Rückstand in der Retorte enthält Bromkalium in grosser Menge, aber keine Spur von bromsaurem Kali; die Reaction ist von keiner Gasentwickelung begleitet. Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab folgende Resultate: 0,1820 Substanz lieferten 0,5136 Kohlensäure und 0,1682 Wasser. Diese Zahlen entsprechen folgender procentischer Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	76,50	76,19
H	10,27	11,11
O	13,23	12,70
	100,00	100,00

Die beigefügte Berechnung entspricht aber der Formel $C_8H_{14}O$, und der Körper, der durch Zersetzung des Conylenbromid mittelst Kalihydrat gebildet wird, wäre mithin Conylenoxyd. Wie man sieht, bietet nur der Kohlenstoffgehalt der untersuchten Substanz die nöthige Uebereinstimmung mit der Berechnung dar, während der Wasser-

stoffgehalt derselben nahezu um 1 p.C. zu klein ist, allein bei der Art, wie diese Verbindung entsteht, kann ich gleichwohl nicht zweifeln, dass ich Conylenoxyd in noch nicht vollkommen reinem Zustande vor mir hatte. Und wenn man berücksichtigt, dass mir für die Zersetzung des Conylenbromides durch Kalihydrat nicht mehr als 7,5 Grm. Conylenbromid zur Verfügung standen, die etwa 3 Grm. rohes Destillat lieferten, so wird man es auch erklärlich finden, dass die völlige Reindarstellung dieser Substanz bei dem beschriebenen Versuche nicht gelang. Sehr auffallend war mir die grosse Aehnlichkeit, welche der Geruch des muthmasslichen Conylenoxydes mit dem des Conylens darbietet. Ich dachte in Folge dieser Thatsache an eine langsame Oxydation des Conylens und brachte, um diese Vermuthung zu prüfen, 1 Decigrm. Conylen mit 24 C.C. Sauerstoffgas in eine mit Quecksilber abgesperrte graduirte Röhre. Da nach Verlauf von einigen Tagen keine Volumverminderung wahrgenommen werden konnte, fügte ich nun noch eine kleine Quantität Wasser hinzu. Es trat nun nach kurzer Zeit in der That eine Volumverringerung ein, welche langsam, doch stetig zunehmend in diesem Augenblicke (d. i. beiläufig 3 Monate nach Beginn des Versuchs) bereits 7,5 C.C. beträgt. Die Folge wird lehren, ob dieses Resultat wirklich durch eine directe Oxydation des Conylens zu erklären ist? — So weit vermochte ich mit dem mir zu Gebote stehenden Coniinvorrathe die vorliegende Untersuchung fortzuführen; denn käufliches Coniin, welches ich mir zu diesem Zwecke verschaffte, erwies sich als völlig unbrauchbar zur Darstellung des Azoconydrins, indem es in einem gewissen Stadium der Absorption des salpetrigsauren Gases eine stürmische Zersetzung erfuhr.

Es wäre nicht unmöglich, dass dieses wesentlich verschiedene Verhalten, von einem namhaften Gehalte der käuflichen Substanz an dem von Kekulé und Planta entdeckten Methylconiin herrührte.

Unter diesen Umständen muss ich mir das fernere Studium des Conylens für den nächsten Herbst vorbehalten,

indem ich erst dann in der Lage sein werde, mir frisches Coniumsamen zu verschaffen.

Vielleicht gelingt es dann durch directe Vereinigung von Conylenoxyd = $C_8H_{14}O$ und NH_3, Conydrin = $C_8H_{17}NO$ darzustellen, und durch Einwirkung von Conylenbromid auf Ammoniak Coniin zu regeneriren. Der prophetische Ausspruch, welchen Würtz bei Gelegenheit der Entdeckung der basischen Verbindungen des Ammoniaks mit dem Aethylenoxyd in Hinblick auf die Zusammensetzungsweise gewisser sauerstoffhaltigen natürlicher Basen that (s. p. 99, I. Supplementband, Jahrgang 1861 von Liebig's Annalen), würde sich dann bezüglich des Conydrins schnell genug bewähren.

XXXIX.

Ueber das Phenylsinnamin und dessen Verbindungen.

Das Product der Einwirkung des Anilins auf Senföl ist bekanntlich das Phenylthiosinnamin, und wenn dieses mit Bleioxyd behandelt wird, so geht es, wie Zinin zuerst beobachtete, in eine neue Substanz über, welche Dr. Gior. Bizio genauer untersucht hat (Berichte der Wiener Akad. XLIV. 2. Abth. p. 75).

Es ist diese Substanz, wie sich schon im Voraus erwarten liess, das *Phenylsinnamin*, ein Körper von sehr schwach basischen Eigenschaften und ziemlich leichter Zersetzlichkeit. Seine Bereitung im reinen Zustande hat einige Schwierigkeiten, ist wenigstens langwierig. Der Verf. fand, dass durch Einwirkung des Bleioxydhydrats auf eine alkoholische Lösung des Phenylthiosinnamins bei gewöhnlicher Temperatur das reinste Präparat gewonnen wird, aber die Vollendung der Einwirkung erst nach Wochen eintritt. Digerirt man dagegen bei sehr mässiger Wärme, so geht

die Einwirkung zwar schnell vor sich, aber es bildet sich auch dabei stets eine harzartige Substanz, welche nur mit Aufopferung von viel Material zu entfernen ist.

Die filtrirte alkoholische Lösung, mit Wasser verdünnt, bis sie im Kochen nur noch eine leichte Trübung zeigt, setzt beim Erkalten das Phenylsinnamin in seideglänzenden Nadeln ab, und diese werden, nach vorgängiger Wiederholung der Lösung und Ausscheidung auf dieselbe Weise mit Aether zu einem Brei angerührt. Der Brei wird zwischen Löschpapier abgepresst und der Rückstand von Neuem in Alkohol gelöst und mit Wasser auf die oben angegebene Art behandelt. Wenn man diese Behandlung zwei bis drei Mal wiederholt, so sind die Krystalle dann frei von der harzartigen Beimischung.

Das Phenylsinnamin, so gereinigt, bildet seideglänzende Krystalle, fettig anzufühlen, unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether, von schwach bitterem Geschmack und Kratzen erregend im Schlund. Es reagirt neutral und verliert, im Vacuo getrocknet, bei 100° nichts an Gewicht, schmilzt bei 105° und erstarrt krystallinisch durchscheinend. Seine Zusammensetzung ist in 100 Th. entsprechend der Formel $C_{20}H_{10}N_2$:

		Berechnet.
Kohlenstoff	75,97	75,95
Wasserstoff	6,24	6,33
Stickstoff	—	17,72

Es ist zu betrachten als ein Ammoniakderivat, in welchem alle drei Atome Wasserstoff durch verschiedene Radicale ersetzt sind, nämlich durch Cyan, Allyl und Phenyl

$$\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_6H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N = \text{Cyanallylphenylamin.}$$

Seine Entstehung veranschaulicht sich einfach so:

$$\underset{\text{Phenylthiosinnamin.}}{C_{20}H_{12}N_2S_4} + 2\dot{P}b = C_{20}H_{10}N_2 + 2PbS + 2\dot{H}.$$

Ueber seinem Schmelzpunkt verflüchtigt sich das Phenylsinnamin theils unzersetzt in Gestalt eines Oeles, wel-

ches farblos krystallinisch erstarrt, theils zersetzt es sich unter Ausgabe von weissen stechenden und thränenreizenden Dämpfen in eine ölige gelbliche Flüssigkeit, die Anilin enthält, und in Kohle.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenylsinnamin und Wasser fällt aus der Lösung eine schleimige Substanz, die nachher hart und brüchig wird.

Verdünnte Salpetersäure löst es nicht, concentrirte mit gelbbräunlicher Farbe, bei Zusatz von Wasser scheidet sich harzige Materie und etwas unverändertes Phenylsinnamin aus. — In Essigsäure und Buttersäure löst es sich leicht, scheidet sich aber bei Wasserzusatz unverbunden wieder aus. Eben so verhält es sich gegen Oxalsäure und Salzsäure; Chlorwasserstoffgas scheint eine Verbindung vorübergehend einzugehen, aber bei 100⁰ entweicht das Gas daraus, und über 100⁰ zersetzt sie sich unter Entwickelung von Chlorwasserstoffanilin.

Man erhält mit einem Wort keine gut charakterisirte salzartige Verbindung des Phenylsinnamins. Wird dagegen eine mit Salzsäure vermischte alkoholische Lösung desselben mit Platinchlorid versetzt, im Vacuo zum Syrup verdampft und dann an die Luft gestellt, so scheiden sich kleine Krystalle aus, die gehörig gereinigt orangegelb, sehr leicht löslich in Alkohol sind, bei 100⁰ sich zersetzen und aus $C_{20}H_{10}N_2HCl + PtCl_2$ bestehen.

Auch mit dem Quecksilberchlorid verbindet sich das Phenylsinnamin zu einer amorphen und leicht zersetzbaren Substanz $C_{28}H_{10}N_2 + 2.HgCl$.

Die Versuche zur Darstellung einer Ammoniumverbindung scheiterten.

XL.

Beitrag zur Kenntniss der salpetrigsauren Salze.

Von

Joh. Lang.

(Auszug aus *Bidrag till Kännedom om Salpetersyrlighetens föreningar med enatomiga baser. Kongl. Vetensk. Akad. Handlingar.* 1860. Bd. III. No. 11.)

Die unstreitig noch mangelhafte Kenntniss über die salpetrigsauren Salze hat der Verf. in Rücksicht auf die Verbindungen unorganischer Basen zu verbessern und zu vermehren versucht, indem er eine grosse Anzahl einfacher und Doppelsalze genau studirte.

Die Reindarstellung der Salze ist bekanntlich auf mehrfache Weise mit nicht grossem Glück versucht und unter den vorgeschlagenen Methoden giebt der Verf. der Mitscherlich's den Vorzug, indem er aus dem salpetrigsauren Silberoxyd durch doppelte Zersetzung mit Chloriden die meisten Salze, einige auch durch Zersetzung des salpetrigsauren Baryts mit Sulfaten gewann. Für das Kalisalz ist auch die Zersetzung des salpetrigsauren Kali-Bleioxyds mittelst kohlensauren Kalis empfehlenswerth. Da die meisten Salze leicht löslich sind, das Silbersalz aber schwerlöslich, so bewirkt man die doppelte Zersetzung besser durch Zusammenreiben der trocknen Salze und Zusatz von so wenig Wasser, als eben zur Aufnahme der neuen Verbindung erforderlich ist. Dadurch vermeidet man zu lange Abdunstung, die zersetzend durch die Luft wirkt. Das Eindampfen der Lösungen geschah im luftleeren Raum und das Trocknen der gewonnenen Krystalle zuerst in einem Strom Wasserstoffgas von gewöhnlicher Temperatur, dann in einem solchen von 100°.

Ueber die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure wird am Ende ein Abschnitt folgen.

Das *Kalisalz*, theils aus dem Silbersalz und Chlorkalium, theils aus dem Kali-Bleioxyd-Doppelsalz und kohlensaurem Kali bereitet, hat die Zusammensetzung $\dot{K}\dddot{N} + \dot{H}$, in 100 Th.:

				Berechnet.
$\dot{K}$	49,96	50,54		50,00
$\dddot{N}$	—	—	40,10	40,43
$\dot{H}$	9,59	9,48		9,57

Es ist farblos, bildet mikroskopisch prismatische Krystalle, die schwach alkalisch reagiren, an der Luft zerfliessen und sich in kaltem Weingeist (mit 0 p.C. Wassergehalt) nicht, in heissem ein wenig lösen. Mit Schwefelsäure versetzter Alkohol veranlasst die Bildung von schwefelsaurem Kali und Salpeteräther ohne Gasentwickelung. In Lösung nimmt das Salz langsam Sauerstoff aus der Luft auf, namentlich in concentrirter. Eine Lösung von 5 Grm. in 10 C.C. nahm (aus über Quecksilber abgesperrtem) Sauerstoff in 3 Tagen 0,5 C.C., in 7 Tagen 1 C.C., in 14 Tagen 1,75 C.C. und in 4 Wochen 2,5 C.C. auf, dagegen nahmen 10 C.C. Lösung, die 2,5 Grm. enthielten, in denselben Zeiträumen 1, 2, 3 und 5,75 C.C. Sauerstoff auf. Temperatur zwischen 15—20°. Daraus berechnet sich, dass im ersteren Fall 0,39, im zweiten 1,68 p.C. vom salpetrigsauren Kali an salpetersaurem Salz entstanden waren.

Das *Natronsalz* lässt sich durch Glühen des Natronsalpeters eben so schwer rein darstellen, wie das Kalisalz aus dem Kalisalpeter, aber es bildet sich wenigstens in geringerer Glühhitze und, wenn im Eisentiegel dargestellt, löst sich kein eisensaures Salz mit auf. Es wurde daher zur Analyse nur aus dem Silber- und Barytsalz dargestellt. Seine Zusammensetzung ist $\dot{Na}\dddot{N}$, in 100 Th.:

				Berechnet.
$\dot{Na}$	44,95			44,92
$\dddot{N}$	—	54,74	55,13	55,07

Es krystallisirt leichter als das Kalisalz, aber nicht deutlicher, in mikroskopischen schiefen vierseitigen Prismen, ist völlig luftbeständig, leicht löslich in Wasser, doch minder als das Kalisalz, reagirt alkalisch und nimmt langsam in

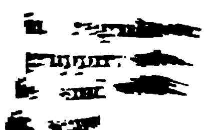
Lösung Sauerstoff auf. In kaltem Alkohol ist es unlöslich, in siedendem leichter als das Kalisalz löslich.

Das *Lithionsalz*, aus dem Silbersalz bereitet, ist eine schwer zu erhaltende krystallinsche, zerfliessliche Masse von schwach alkalischer Reaction, sehr leicht in Alkohol löslich und von der Zusammensetzung $\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}\dddot{\mathrm{N}} + \dot{\mathrm{H}}$.

			Berechnet.
$\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}$	23,47	23,53	23,58
$\dddot{\mathrm{N}}$	61,98	—	61,79
$\dot{\mathrm{H}}$	14,55	14,76	14,63

Das *Barytsalz* kann durch Erhitzen des salpetersauren Baryts gewonnen werden, aber die Ausbeute ist nicht gross, weil die Temperatur der Zersetzung des salpetersauren ganz nahe bei der des salpetrigsauren liegt. Langsames Steigern der Temperatur bis zur beginnenden Zersetzung ist vortheilhafter als schnelles, und die Anwendung grösserer Mengen Nitrats auf einmal besser als die geringer. Durch Verdampfen des wässrigen Auszugs, bis die grösste Menge Nitrat auskrystallisirt ist, und vorsichtiges Ausfällen des Barythydrats mit Kohlensäure kann man entweder aus der Mutterlauge durch Verdampfen und Auslesen der Krystalle, oder durch Behandlung mit Alkohol eine Reinigung des Nitrits vom Nitrat bewerkstelligen. Versetzt man nämlich die vom Barythydrat befreite concentrirte Mutterlauge nach und nach mit Weingeist, so fällt zuerst das schwerere krystallinische Pulver des Nitrats nieder und hierauf das flockige des Nitrits, welches strahlige Krystallgruppen auf der Gefässwand bildet. Den Antheil des mit dem Nitrat ausgefällten Nitrits kann man aus dem Gemenge mit kochendem Alkohol ausziehen. Strom[illegible] Methode (Zusatz von Blei), die bei Darstellung des Kalisalzes ganz anwendbar ist, führt beim Erhitzen des salpetersauren Baryts zu gar keinem Resultat, denn es [illegible] keine Spur salpetrigsaures Salz.

Der salpetrigsaure Baryt krys[illegible] sechsseitigen Prismen, die meist conc[illegible] also strahlig von einem Punkt au[illegible] luftbeständig, lösen sich leicht in [illegible]



kalischer Reaction, und in 64 Th. Weingeist (von 94 p.C.) bei gewöhnlicher Temperatur, dagegen leicht in kochendem Weingeist. Die Lösung hat keine Neigung, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und bedarf daher beim Verdunsten keiner Vorsichtsmaassregeln.

Die Zusammensetzung ist $\dot{Ba}\dddot{N}+\dot{H}$, in 100 Th.:

					Berechnet.
$\dot{Ba}$	61,95	62,02			61,97
$\dddot{N}$	—	—	30,96	30,92	30,74
$\dot{H}$	7,33	7,29			7,28

Das *Strontiansalz* lässt sich aus dem entstehenden Nitrat nicht so leicht rein gewinnen als das Barytsalz, daher bereitet man es am besten durch Zersetzung des Silbersalzes. Es bildet feine seideglänzende luftbeständige Nadeln, die sich leicht in Wasser mit sehr schwach alkalischer Reaction und nur sehr schwer in kochendem Alkohol lösen. Die Zusammensetzung ist $\dot{Sr}\dddot{N}$.

Das *Kalksalz* kann ebenfalls nicht aus dem Nitrat gewonnen werden, es wurde daher aus dem Silbersalz dargestellt. Es bildet verworren krystallinische Massen von Prismen, die leicht deliquesciren und in Alkohol nur wenig sich lösen. Ihre Zusammensetzung ist $\dot{Ca}\dddot{N}+\dot{H}$.

			Berechnet.
$\dot{Ca}$	37,11	37,20	37,33
$\dddot{N}$	50,74	50,64	50,67
$\dot{H}$	12,15	12,16	12,00

Das *Magnesiasalz*, aus dem Barytsalz mittelst Bittersalz bereitet, bildet eine blättrige deliquescente Masse, die schon bei 100° Stickoxyd entwickelt und selbst in wässriger Lösung beim Kochen zersetzt wird. Sie besteht aus $\dot{Mg}\dddot{N}+3\dot{H}$.

				Berechnet.
$\dot{Mg}$	23,19	23,10		23,53
$\dddot{N}$	—	—	45,35	44,70
$\dot{H}$	—	—	—	31,77

Das Wasser ist aus dem Verlust bestimmt, da vor Weggang des letzten Antheils beim Trocknen schon Zersetzung eintritt.

Das *Zinksalz*, aus dem Barytsalz dargestellt, muss sehr vorsichtig abgedampft werden, sonst zersetzt es sich. Es ist dem Talkerdesalz sehr ähnlich, verliert auch wie dieses beim Erhitzen bis 100° Stickoxyd, deliquescirt und wird in wässriger Lösung durch Alkohol in der Kälte nicht gefällt, in der Wärme entsteht ein Niederschlag, der bei fortgesetztem Erhitzen alle Säure verliert. Die Zusammensetzung, bei welcher nur das Zinkoxyd bestimmt worden, scheint $\dot{\mathrm{Z}}\mathrm{n}\dddot{\mathrm{N}} + 3\dot{\mathrm{H}}$ zu sein.

Das *Manganoxydulsalz*, durch Zersetzung des Barytsalzes gewonnen, existirt nur in Lösung. Es kann weder durch Weingeist gefällt, noch durch Verdunsten im Vacuo erhalten werden, denn stets bildet sich Manganoxyd und Stickoxyd.

Das *Kobaltoxydulsalz*, aus dem Barytsalz dargestellt, schiesst aus der dunkelbraunen Lösung beim Verdunsten in schwarzbraunen oder rothbraunen Krystallen an. Es löst sich in Wasser und giebt mit Kali einen braunen Niederschlag, enthält also Kobaltoxyd.

Das *Nickeloxydulsalz*, wie das vorige bereitet, lässt sich bei gehöriger Vorsicht in gewöhnlicher Temperatur abdunsten und liefert wasserfreie rothgelbe luftbeständige Krystalle, $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{i}\dddot{\mathrm{N}}$, die sich trocken bis 100° ohne Zersetzung, in Wasser aber nur bis 80° erhitzen lassen. Es löst sich das Salz in Wasser mit grüner Farbe, wird durch Alkohol in dieser Lösung nicht gefällt, sondern verhält sich genau wie das Zinksalz. Kali fällt daraus Nickeloxydulhydrat. In Ammoniak löst es sich mit blauer Farbe.

Mit *Eisenoxydul* konnte keine Verbindung der salpetrigen Säure erhalten werden. Ebenso wenig mit *Zinnoxydul*.

Das *Kupferoxydsalz*, aus dem Barytsalz dargestellt, bildet eine schwarzgrüne Lösung, lässt sich aber nicht in fester Gestalt erhalten. Auch kann man es nicht durch Einwirkung von Kupfer auf salpetersaures Kupferoxyd gewinnen

Das *Cadmiumsalz*, aus dem Barytsalz bereitet, verhält sich ganz so wie das Zinksalz, hat aber die Zusammen- $\dot{C}d\ddot{N} + \dot{H}$, wenigstens stimmt damit der Gehalt an Cadmiumoxyd überein. Es bildet eine gelbe undeutlich krystallinische Masse, die Wasser aus der Luft anzieht und in wässriger Lösung sich leicht zerlegt.

Das *Bleisalz*, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlorblei dargestellt, bildet eine gelbe Lösung, die beim Verdunsten zur Zersetzung geneigt ist. Das gelbe krystallinische Salz ist luftbeständig, löst sich leicht in Wasser, zersetzt sich beim Kochen wie das Zink- und Cadmiumsalz und besteht aus $\dot{P}b\ddot{N} + \dot{H}$, in 100 Th.:

			Berechnet.
Bleioxyd	69,91	69,96	70,36
Salpetrige Säure	23,34	—	23,96
Wasser	—	—	5,68

Das *Quecksilberoxydulsalz* scheint nicht zu existiren, denn wenn salpetrigsaures Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt wird, scheidet sich Quecksilber aus und die gelbe Lösung enthält wahrscheinlich ein Doppelsalz von salpetrigsaurem Quecksilberoxyd-Kali. — Durch doppelte Zersetzung von Quecksilberchlorid mit salpetrigsaurem Silberoxyd entsteht kein salpetrigsaures Quecksilberoxyd, vielmehr ist das beim Verdunsten sich ausscheidende Salz nichts anderes als $\dot{H}g_3\ddot{N} + \dot{H}$, und bei Zusatz von Alkohol scheidet sich auch nichts aus.

Das *Silbersalz*, $\dot{A}g\ddot{N}$, hat alle von Mitscherlich und Fischer beschriebenen Eigenschaften. Es fängt trocken erst bei 140° an sich zu zerlegen, in wässriger Lösung dagegen schon unter 100°; darum kann es nicht gut umkrystallisirt werden. Seine Löslichkeit in kaltem Wasser ist nur gering, daher reinigt man es besser durch Waschen mit kaltem Wasser. In Ammoniak löst es sich leicht.

Die nachstehend erwähnten salpetrigsauren Doppelsalze des Kalis sind durch Vermischen des salpetrigsauren Kalis mit einem salpetersauren oder essigsauren Metalloxydsalz und Auskrystallisiren dargestellt.

Das *Kali-Baryt-Doppelsalz* musste durch Zusammenmischen der beiden salpetrigsauren Salze bereitet werden, denn durch doppelte Zersetzung liess sich keine Trennung bewerkstelligen. Es krystallirt in langen feinen Nadeln, von einem Punkt strahlig ausgehend, die luftbeständig, leicht in Wasser und gar nicht in Alkohol löslich sind. Zusammensetzung $\dot{Ba}\dddot{\bar{N}} + \dot{K}\dddot{\bar{N}} + \dot{H}$.

Aehnliche Verbindungen bildet das salpetrigsaure Kali mit den Nitriten des *Kalks*, *Strontians* und der *Talkerde*. Alle drei sind unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser, das Kalk- und Magnesiasalz zerfliesslich, das Strontiansalz luftbeständig.

Das *Kali-Zinkoxyd-Doppelsalz* schiesst aus der syrupsdicken Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd und überschüssigem salpetrigsauren Kali in kurzen gelben Prismen, $\dot{K}\dddot{\bar{N}} + \dot{Zn}\dddot{\bar{N}} + \dot{H}$ an, die zerfliesslich sind, in wässriger Lösung beim Kochen Stickoxyd abgeben und auch trocken unter 100° sich zersetzen. Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung alles Zink aus.

Das *Kali-Nickeloxydul-Doppelsalz*, aus essigsaurem Nickeloxydul dargestellt, bildet braune oktaëdrische Krystalle, $2.\dot{K}\dddot{\bar{N}} + \dot{Ni}\dddot{\bar{N}}$, die sich mit grüner Farbe in Wasser lösen, beim Kochen kaum merklich sich zersetzen, in Alkohol unlöslich sind, aber beim Kochen mit demselben sich zersetzen. Trocken erhitzt zerlegen sie sich vor dem Schmelzen. Aus wässriger Lösung wird das Nickeloxydul durch Schwefelwasserstoff völlig niedergeschlagen und die Lösung enthält dann Ammoniak.

Das *Nickel-Baryt-Doppelsalz* setzt sich beim Vermischen von essigsaurem Nickeloxydul mit salpetrigsaurem Baryt nach einiger Zeit als hellrothes Pulver ab. Es sieht ähnlich wie oxalsaures Kobaltoxydul aus, löst sich in Wasser mit grüner Farbe und besteht aus $2\dot{Ba}\dddot{\bar{N}} + \dot{Ni}\dddot{\bar{N}}$.

Ein Tripelsalz von *Kali*, *Baryt* und *Nickeloxydul* wird durch Vermischen von essigsaurem Nickeloxydul mit dem Baryt-Kali-Doppelsalz oder des obigen Kali-Nickeloxydulsalzes mit essigsaurem Baryt erhalten. Es bildet mikro-

kopische Tafeln von braungelber Farbe, schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser mit grüner Farbe und gar nicht in Alkohol löslich. Zusammensetzung $\dot{K}\dddot{N} + \dot{B}a\dddot{N} + \dot{N}i\dddot{N}$.

[illegible] *Cadmium-Doppelsalz* erhält man in zwei Mi[illegible]nissen, die sich beide nach einander aus dem C[illegible]ssigsaurem Cadmiumoxyd mit überschüssigem salpetrigsauren Kali abscheiden. Zuerst bilden sich schiefe *vierseitige* glänzende *Prismen* von gelber Farbe $\dot{K}\dddot{N} + \dot{C}d\dddot{N}$, die sich leicht in Wasser lösen, beim Kochen nicht zersetzen, neutral reagiren und von [illegible]lkohol nicht gelöst werden. — Zuletzt entstehen *tafelförmige*, leichter lösliche *Krystalle*, $2.\dot{K}\dddot{N} + \dot{C}d\dddot{N}$, von gelber Farbe, alkalischer Reaction und minderem Glanz.

Das *Kali-Bleioxyd-Doppelsalz*, [illegible]us Bleizucker dargestellt, schiesst in braungelben rhombischen Prismen, $\dot{K}\dddot{N} + \dot{P}b\dddot{N} + \dot{H}$, an, die neutral reagiren, leicht in Wasser, nicht in Weingeist sich lösen und beim Kochen mit Wasser ein wenig zersetzt werden.

Vermischt man salpetersaures Bleioxyd mit viel überschüssigem salpetrigsauren Kali, so erhält man feine lange Prismen, die weit schwerlöslicher als die vorigen sind und eine Verbindung zweier Doppelsalze, nämlich ($\dot{P}b\dddot{N} + \dot{K}\dddot{N}$ mit $2.(\dot{K}\dddot{N} + \dot{P}b\dddot{N})$ zu sein scheinen. Uebrigens giebt es wahrscheinlich noch mehr Doppelsalze zwischen salpetersaurem Bleioxyd und salpetrigsaurem Kali.

Das *Quecksilberoxyd-Kali-Doppelsalz* scheidet sich beim Verdunsten eines Gemenges von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit überschüssigem salpetrigsauren Kali in schönen strohgelben Prismen aus $\dot{K}\dddot{N} + \dot{H}g\dddot{N}$. Sie reagiren neutral sind leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich und scheinen beim Erhitzen ziemlich beständig.

Das *Kali-Silberoxyd-Doppelsalz*, aus Silbernitrat dargestellt, bildet hellgelbe, dem Salpeter ähnliche Prismen, $\dot{K}\dddot{N} + \dot{A}g\dddot{N} + \dot{H}$, die sich in wenig Wasser unzersetzt lösen, durch viel Wasser in ihre näheren Bestandtheile zerfallen; daher scheidet eine Lösung derselben, wenn viel Wasser

hinzugefügt wird, salpetrigsaures Silberoxyd aus. An der Luft sind sie beständig und in Alkohol unlöslich.

Die Versuche, mit den salpetrigsauren Salzen des Natrons und Ammoniaks ähnliche Doppelsalze wie mit denen des Kalis zu gewinnen, sind alle erfolglos gewesen, weil diese Doppelsalze, obwohl sie existiren, zu leicht löslich sind, als dass man sie in Krystallen abscheiden könnte.

Quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure. Bekanntlich ist die salpetrige Säure eben so geneigt, sich zu reduciren, als sich zu oxydiren, und ihre quantitative Ermittelung muss sich auf eines dieser Verhalten stützen, da die directe Bestimmung derselben vielleicht nur mittelst des gelben Kali-Kobaltoxyd-Salzes möglich sein würde; dazu fehlen aber bis jetzt alle Grundlagen für die Beurtheilung, ob bei der Bildung dieses Doppelsalzes auch nichts verloren gehe, und ob das Salz stets constante Zusammensetzung besitze.

Von den Körpern, welche der salpetrigen Säure Sauerstoff entziehen, wie Eisenoxydul, Manganoxydul, Kobaltoxydul, sind keine anwendbar, und wenn man mittelst ihres Reductionsverhaltens die salpetrige Säure bestimmen wollte, so würde sich wohl nur der *Harnstoff* als geeignetes Mittel darbieten. Der Verf. hat mit diesem eine Reihe Proben angestellt, die indess alle ein ungünstiges Resultat lieferten, und sie sind bemerkenswerth, als sich aus ihnen auch *die Unzuverlässigkeit der Millon'schen Methode zur Harnstoffbestimmung* erschliessen lässt*). Ausgehend von der Voraus-

---

*) Ich erlaube mir bei dieser Gelegenheit einige solcher Versuche mitzutheilen, die ich vor mehreren Jahren bei Prüfung der Millon'schen Methode mit verschiedenen Abänderungen erhielt, und die ich erst später veröffentlichen wollte, wenn die dahin zielenden Versuche ihren Abschluss gefunden haben würden. Indessen ist es mir voraussichtlich, in nächster Zeit sie zu beenden, noch nicht gestattet, darum mögen sie selbst als negative Resultate die physiologischen Chemiker aufmerksam machen.

Die Darstellung des sogenannten salpetrigsauren Quecksilberoxyds nach Millon gelang nie, weder auf trocknem noch nassem Wege, und die Gründe dafür sind zum Theil aus der obigen Abhandlung von Lang ersichtlich. Ich versuchte daher die Zersetzung des Harnstoffs (in allen Fällen ist reiner angewendet) mittelst [illegible]

setzung, dass die 2 Atome Kohlenstoff des Harnstoffs mit 1 Atom salpetriger Säure zur völligen Umwandlung in 2 At [illegible]

[illegible]

petriger Salpetersäure oder einer Auflösung von salpetrigsaurem Bleioxyd. Die Experimente wurden in einem pneumatischen Apparat gemacht, der bald Wasser mit Oelschicht, bald Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthielt, und zwar so, dass die Volumzunahme der atmosphärischen Luft, welche das über das Entwickelungsrohr gestülpte calibrirte Glasrohr enthielt (mit Berücksichtigung von Temperatur und Barometerdruck) ermittelt und in allen Fällen das Gas auf seinen Kohlensäuregehalt und auf einen Gehalt an Stickoxyd untersucht wurde. Die Zersetzung des Harnstoffs mit dem salpetrigsauren Bleioxyd geschah in einem Kölbchen, stets in saurer Lösung, zuletzt durch Erwärmen. Die salpetrigsaure Flüssigkeit, welche sich in einem besonderen im Kölbchen eingesenkten Glase befand, wurde erst nach Schluss des Apparats und erwarteter Abkühlung zur Zimmertemperatur mit der sauren Harnstofflösung in Berührung gesetzt, denn in den meisten Fällen beginnt die Gasentwickelung sofort bei deren Zusammenmischen. Als ansäuernde Mittel wurde theils verdünnte Salpetersäure, theils Schwefelsäure, theils Phosphorsäure, theils Essigsäure angewendet, ohne sichtbaren Unterschied in der Wirkung mit Rücksicht auf die Menge der Kohlensäure. In einigen Fällen wurde die Lösung des salpetrigsauren Salzes durch einen langen ausgezogenen und unten krummgebogenen Trichter zu der Mischung des Harnstoffs mit der Säure oder auch umgekehrt zufliessen gelassen und das Gas unmittelbar über Quecksilber aufgefangen.

Die Versuche gaben folgendes Resultat, in welchem die Reduction des erhaltenen Kohlensäurevolums auf Gewicht nicht vorgenommen ist, wohl aber die auf 0° und 760 Mm. Barom., neben welche die berechnete Gasmenge gesetzt ist.

Es lieferten:

	Gas von 0° u. 760 Mm.	davon waren Kohlensäure	es hätten sein sollen
0,05 Grm. Harnstoff	46,91 C.C.	16,5 C.C.	18,55 C.C. Kohlensäure.
0,05 „ „	41,93 „	15,0 „	18,55 „ „
0,05 „ „	46,76 „	17,0 „	18,55 „ „
0,05 „ „	66,16 „	16,5 „	18,55 „ „
0,07 „ „	92,5 „	23,92 „	25,97 „ „
0,03 „ „	28,5 „	9,41 „	11,13 „ „

Die vorstehenden Zahlen scheinen mir zu erweisen, dass die Ermittelung des Harnstoffs durch seine Behandlung mit salpetriger Säure und Absorption der gebildeten Kohlensäure durchaus kein genaues Resultat geben kann. Ich habe alle Vorsichtsmaassregeln getroffen, um die Kohlensäure in meinen Versuchen aus der Flüssigkeit auszutreiben, und der in obiger Tabelle bemerkbare durchgängige Defect kann daher in einer etwaigen Absorption nicht seinen Grund haben, da die Hälfte der mitgetheilten Versuche obendrein über

Kohlensäure bedürfen, müsste aus dem entwickelten Kohlensäuregehalt die Menge der salpetrigen Säure berechnet werden können. Die Versuche ergaben indess, dass, auch wenn man die gleichzeitige Entwickelung von Stickoxyd durch vorläufige Vermischung des Nitrits mit reinem und nachherigen Zusatz von salpetersaurem Harnstoff verhinderte, dennoch die Menge Kohlensäure (als Kalksalz bestimmt) hinter der berechneten zurückblieb. Worin diese Erscheinung ihren Grund hat, ist vom Verf. nicht näher untersucht, aber in Fehlern der Manipulation oder der Unreinheit des salpetersauren Harnstoffs, überhaupt der angewandten Materialien lag er nicht. Man musste aber von dieser Methode, die salpetrige Säure bestimmen zu wollen, abstehen. Diejenigen Salze, welche der Verf. so zu analysiren versucht, waren das Barytsalz und die Doppelnitrirte des Kalis mit Bleioxyd und des Kalis mit Cadmiumoxyd.

Mittelst Chromsäure lässt sich die salpetrige Säure ebenfalls nicht bestimmen, obwohl die freie Chromsäure leicht die salpetrige Säure oxydirt. Aber das reducirte Product, dessen Menge den Schluss auf die Menge der salpetrigen Säure begründet, ist schwer abzuscheiden und eine titrirende Bestimmung scheint der Verf. nicht versucht zu haben.

Am besten scheint die von Peligot vorgeschlagene Bestimmungsmethode der salpetrigen Säure mittelst *Bleisuperoxyd* zu sein. Inzwischen bietet auch sie einige Unbequemlichkeiten dar. Zunächst giebt es nämlich kein bestimmtes Merkmal für die Beendigung der Operation, wenn nicht die Lösung des salpetrigsauren Salzes gefärbt ist, wie z. B. die des Bleioxyds, dann ist das Ende die Entfärbung der Lösung. Sodann ist es schwer, der Zersetzung geringer Spuren von salpetriger Säure in Stickoxyd gänzlich vorzubeugen, weil die Lösung nur in angesäuertem Zustande auf das Bleisuperoxyd wirkt und selbst eine sehr verdünnte Essigsäure die Zersetzung des salpetrigsauren Salzes unter Stickoxydentwickelung noch bewerkstelligt. Wenn man in-

Quecksilber angestellt sind. Worin die Quelle des Unterschusses liegt, habe ich eben so wenig wie Lang ermitteln können. Werther.

dessen vorsichtig mit hinreichend verdünnten Flüssigkeiten (1 Grm. Salz in 100 C.C. Wasser und Essigsäure, mit ihrem 10—12fachen Volum Wasser verdünnt) arbeitet, so riecht man zwar ein wenig Untersalpetersäure, aber die Zahlen weisen aus, dass der Verlust an salpetriger Säure, welche der Oxydation entschlüpfte, nicht übermässig bedeutend ist. Es wurde nämlich eine gewogene Menge bei 110° getrockneten Bleisuperoxyds mit der nach obiger Weise verdünnten Salzlösung bei 30—40° etwa 12 Stunden in Berührung gelassen und nach Auswaschen und Trocknen der Rückstand wieder gewogen. Auf diese Weise ergab sich

dass 0,733 Grm. $\dot{K}\dddot{N}+\dot{H}$ von 2,164 Grm. $\ddot{P}b$ hinterliessen
0,418 Grm. entsprech. 40,1 p.C. $\dddot{N}$, die Rechnung verl. 40,42,
dass 1,133 Grm. $\dot{N}a\dddot{N}$ von 5,[illegible]01 Grm. $\ddot{P}b$ hinterliessen
1,391 Grm., entsprech. 54,74 p.C. $\dddot{N}$, die Rechnung verl. 55,07,
dass 0,937 Grm. $\dot{B}a\dddot{N}+\dot{H}$ von 3,049 Grm. $\ddot{P}b$ hinterliessen
1,253 Grm., entsprech. 30,52 p.C. $\dddot{N}$, die Rechnung verl. 30,74,
dass 0,861 Grm. $\dot{P}b\dddot{N}+\dot{K}\dddot{N}+\dot{H}$ von 2,786 Grm. $\ddot{P}b$ hinterl.
1,129 Grm., entsprech. 30,54 p.C. $\dddot{N}$, die Rechnung verl. 31,19,
dass 0,945 Grm. $\dot{P}b\dddot{N}+\dot{K}\dddot{N}+\dot{H}$ von 3,271 Grm. $\ddot{P}b$ hinterl.
1,435 Grm., entsprech. 30,79 p.C. $\dddot{N}$, die Rechnung verl. 31,19,
dass 0,783 Grm. $\dot{K}\dddot{N}+\dot{H}g\dddot{N}$ von 2,315 Grm. $\ddot{P}b$ hinterl.
0,718 Grm., entsprech. 32,42 p.C. $\dddot{N}$, die Rechnung verl. 32,90.

Dabei drängt sich aber immer noch die Frage auf, ob die Abweichungen von der Berechnung nicht Schuld der grösseren oder geringeren Unreinheit der salpetrigsauren Salze waren.

Das *übermangansaure Kali* wird durch salpetrige Säure zwar schon in der Kälte reducirt, aber schon P. de St. Gilles hat die Unsicherheit in der Erkennung des Endes der Reaction erwähnt, und der Verf. hat diess selbst in warmen Lösungen beobachtet. Daher die Titrirung mit Chamäleon nicht zulässig ist.

Ob die *Jodsäure*, welche selbst in sehr verdünnten Lösungen durch salpetrigsaure Salze reducirt wird, besser an-

wendbar sein mag, steht dahin, denn auch nur in sauren Flüssigkeiten geht die Einwirkung gut vor sich.

Schliesslich hat der Verf. noch die Bestimmung der salpetrigen Säure auf Grund ihrer Oxydationswirkung gegenüber dem Eisenoxydul versucht. Es wurde in einer Retorte, die mit Wasserstoff gefüllt war, eine schwach saure titrirte Eisenchlorürlösung mit dem salpetrigsauren Salze und nachher mit rauchender Salzsäure erhitzt (alles unter Abschluss der Luft zu einander gebracht) und zuletzt das nicht in Chlorid verwandelte Chlorür titrirend ermittelt. Die salpetrige Säure wurde berechnet nach der Formel $\dddot{N} + 2\dot{F}e = \ddot{N} + \dddot{\overline{F}}e$. Die Resultate, welche sich hierdurch herausstellten, fielen alle ein wenig zu gross aus d. h. durchschnittlich um $\frac{1}{2}$ p.C. zu gross. Der Verf. spricht daher sein Urtheil dahin aus, dass diese Methode nicht besser sei, als die mit Bleisuperoxyd, dass aber beide sich ergänzend anzuwenden seien. Die Ausführung des Oxydationsverfahren des Eisenchlorürs, um hinreichend genaue Resultate zu erlangen, erfordert aber viel mehr Umstände und schon desshalb verdient die Methode mit Bleisuperoxyd den Vorzug.

XLI.

Ueber Stickstoffeisen.

Ueber die bis jetzt noch unvollkommen bekannten Verbindungsgrade des Stickstoffs mit Eisen hat A. W. F. Rogstadius Aufschluss zu schaffen versucht durch eine Reihe Versuche, welche erin seiner Inauguraldissertation in Upsala 1860 veröffentlichte (*Om qväfvejern etc.*).

Der Verf. hat zur Darstellung des Stickstoffeisens sowohl Eisen als Eisenchlorid, Eisenchlorür und Eisenoxyd in Ammoniakgas geglüht. Die Analyse der Producte geschah im Allgemeinen durch Auflösen in Säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure) und Bestimmung des Stickstoffs in Gestalt von Platinsalmiak, wobei etwas

Chlor zuvor durch Silbernitrat entfernt wurde. Den eingetrockneten Platinsalmiak behandelte der Verf. mit etwas verdünnter Salzsäure (um Chloreisen völlig löslich zu machen) und mit Alkohol [eine Methode, die einige Bedenken für ihre Genauigkeit erweckt. D. Red.]

1) *Verhalten des Ammoniaks zu Eisenchlorid.* **Das durch Ueberleiten von trocknem Chlor über erhitzte Eisenfeilspähne bereitete Eisenchlorid wurde während seiner Abkühlung mit einem Strom trocknen Ammoniakgases behandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur schien keine Veränderung einzutreten, bei gelinder Erwärmung bildete sich ein leichtes weisses Pulver in dem entfernteren Theil der Röhre, welches an der Luft schnell gelb und mit Wasser in einen blauen Niederschlag und ein lösliches Eisensalz zerlegt wurde. Salzsäure löste den Niederschlag leicht auf und die Lösung reagirte auf rothes Blutlaugensalz; es war also ein Antheil Eisenchlorür entstanden. Das weisse Pulver, welches demnach wahrscheinlich das bekannte Eisenchlorür-Ammoniak, vielleicht mit Salmiak gemengt, war, schmolz bei weiterem Erhitzen im Ammoniakstrom zu einer braunen** Masse, darnach bildeten sich hellgelbe Krystalltafeln und es traten überhaupt innerhalb der dunklen Rothgluth mannichfache Veränderungen ein. Schliesslich war der Inhalt der Röhre in ein grauweisses Pulver umgewandelt. Dieses wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, das Chlor durch Silbersalpeter gefällt, der Ueberschuss des letzteren durch Salzsäure entfernt und nach Oxydation des Eisens letzteres als Oxyd mit Ammoniak gefällt. In einer besonderen Probe, die in Salzsäure gelöst war, wurde der Stickstoff, wie oben angegeben, ermittelt. Das Relultat der Analyse war:

1,021	gaben	1,5425 AgCl	= 37,37	p.C.	Chlor.
	„	0,6549 $\dddot{F}e$	= 44,90	„	Eisen.
0,3558	„	0,4026 Pt	= 19,70	„	Ammoniak.

Da bei der Lösung in Salzsäure ein Theil des Pulvers sich schwieriger und unter Gasentwickelung löste, so --heint das Product aus einem Gemisch von Eisenchlorür, -nchlorür-Ammoniak' und Eisen oder Stickstoffeisen zu

bestehen. Die Einwirkung des Ammoniaks bestand demnach zunächst in einer Reduction des Chlorids zu Chlorür und der Verf. untersuchte daher die Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorür direct.

2) *Verhalten des Ammoniaks zu Eisenchlorür.* Das hierzu verwendete Eisenchlorür bereitete man durch Erhitzen von Eisen (*ferrum hydrogenio reductum*) mit dem dreifachen Gemisch Salmiak in einem Glaskolben, bis kein Salmiak mehr fortging. Es stellte eine gelbliche, grobblättrige krystallinische Masse dar, die nur eine Spur Chlorid enthielt. Sie wurde in einem Porcellanschiffchen in die von trocknem Ammoniak durchströmte ganz luftfreie Porcellanröhre eingeführt, welche darnach mehrere Stunden in Weissgluth erhalten wurde. Hierbei entweichen viel Wasserstoff, Salmiak und auch Eisenchlorür. Nach dem Erkalten im Ammoniakstrom fand sich das Porcellanschiff mit einer metallglänzenden, alle Farben spielenden, spröden magnetischen Masse überkleidet, deren untere Aussenfläche grau und porös war. Sie löste sich in Säuren unter Gasentwickelung und die Lösung verrieth bei Behandlung mit Kali Ammoniakgeruch. Chlor enthielt sie nur spurenweis und ihre Zusammensetzung war folgende:

0,1040 gaben 0,1442 $\dddot{F}e$ = 97,1 p.C. Eisen.
0,1615 „ 0,0326 Pt = 2,8 „ Stickstoff.

Diese Zahlen, welche in dem Atomenverhältniss von 1 N : 17 Fe stehen, verrathen ein Gemenge von Eisen mit Stickstoffeisen, und dieses unerwartete Resultat konnte entweder durch spätere Zersetzung des gebildeten reicheren Stickstoffeisens oder auch durch anfängliche Umbildung des Chlorürs in Eisen und unvollständigen weil zu langsamen Uebergang des letzteren in die Stickstoffverbindung veranlasst sein. Der Verf. setzte daher von Neuem Eisenchlorür der Einwirkung des Ammoniakgases in einer Glasröhre aus und zwar zuerst ohne Erwärmen.

Hierbei entstand zuerst die bekannte weisse Verbindung, und das während der Operation entweichende Gas wurde von Wasser völlig verschluckt. Erhitzte man die Röhre gelinde so sinterte das weisse Pulver zusammen und

schmolz zu einer schwarzbraunen Masse, indem das dabei entweichende Gas noch von Wasser vollständig absorbirt wurde. Es wurde also die Ammoniakverbindung durch Wärme wieder zerlegt. In beginnender dunkler Rothgluth blähte sich die schwarzbraune Masse auf und wurde zu einem gelben Pulver, welches in stärkerer Hitze ein Sublimat gelblichweisser Krystalltafeln (von Eisenchlorür?) ausgab. In voller heller Rothgluth wurde die Masse metallglänzend und gab ein Sublimat von Salmiak. Danach findet die Verbindung zwischen Eisenchlorür und Ammoniak nur in niedriger Temperatur statt und Zersetzung erst in hoher d. h. bei derjenigen, welche zum Sublimiren des Chlorürs erforderlich ist.

Der Verf. hat die in verschiedenen Wärmestadien entstehenden Producte besonders untersucht und zwar a) das bei gewöhnlicher Temperatur entstehende weisse Pulver, b) die in gelinder Wärme schmelzende krystallinische Substanz und c) das in schwacher Gluth hinterbleibende gelbliche Pulver.

Das Pulver a, dargestellt durch Einleiten von Ammoniak in eine gewogene Retorte, welche das Eisenchlorür enthielt, und deren Gewichtsdifferenz, je nachdem sie mit Luft oder mit Ammoniak gefüllt, ermittelt war, zeigte sich zufolge der Gewichtszunahme des Eisenchlorürs aus $FeCl + (NH_3)_3$ bestehend, denn es nehmen 100 Th. FeCl 80,31 Th. Ammoniak auf, um zu $FeCl + 3.NH_3$ zu werden, die Versuche ergaben 83,3 und 77,6 p.C.

Die Substanz b, welche aus a durch Schmelzen entsteht, hat die Zusammensetzung $3.FeCl + NH_3$, denn sie enthielt auf 100 Th. FeCl 8,25, 8,81, 8,91 Ammoniak; die Rechnung verlangt 8,91 p.C.

Das krystallinische Pulver c wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Silbernitrat vom Chlor befreit, darauf vom überschüssigen Silbersalz durch Salzsäure, das Ammoniak hierauf mittelst Platinchlorid gefällt und das Filtrat nach Entfernung des Platinchlorids und Oxydirung des Eisens mit Ammoniak gefällt. Man erhielt die Zusammensetzung in 100 Th.:

Chlor	54,42
Eisen	44,88
Ammoniak	0,47

Darnach scheint das Pulver aus Eisenchlorür mit einer Spur Eisen oder Stickstoffeisen zu bestehen (denn 54,42 Gr. verlangen nur 42,92 Eisen).

Weiter versuchte der Verf. durch schnelle Steigerung der Temperatur während der Einwirkung des Ammoniaks auf Eisenchlorür eine stickstoffreichere Verbindung herzustellen. Es wurde in einer Glaskugel Eisenchlorür schnell bis zur höchsten Temperatur, die Glas aushält, im Ammoniakstrom erhitzt und verwandelte sich unter Ausgabe von viel Salmiak und Wasserstoff in eine silberweisse Masse, die im Achatmörser ein helles beim Reiben metallglänzendes Pulver gab und sich in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und in Salpetersäure von 1,6 spec. Gew. träge und mit Gasentwickelung löste. Nach Behandlung des feinzerriebenen Pulvers mit einer Lösung von weinsaurem Natron, welches eine Spur basischen Eisenchlorids auszog, bestand es in 100 Th. aus:

Eisen	92,34
Stickstoff	6,35
	98,69

Nimmt man den Verlust (= 1,31) als Chlor an und berechnet für dieses die zugehörige Menge als Eisenchlorür, so sind diess 1,03 Eisen, welche von den 92,34 Th. in Abzug zu bringen sind. Ein Stickstoffeisen von der Formel Fe_7N hat die procentige Zusammensetzung 91,3 Eisen und 6,48 Stickstoff, womit die obige corrigirte gut übereinstimmt.

Dennoch erschien dem Verf. eine solche Zusammensetzung nicht wahrscheinlich und er unterwarf daher das Product einer Behandlung mit verdünnter Silbernitratlösung um das etwa beigemengte Eisen zu entfernen, während das Stickstoffeisen nicht auf Silberlösung reagirt. In der That wurde eine Quantität Silber ausgefällt, welche 5,42 p.C. Eisen ensprach. Nach Abzug derselben sind also 85,88 Th. Eisen und 6,35 Stickstoff vereinigt und diess entspricht atomistisch einer zwischen Fe_7N und Fe_6N fallenden Zusammensetzung.

Der Stickstoffgehalt des Eisens wird vollständig abgegeben, wenn das Stickstoffeisen mit der wässrigen Lösung eines Metallchlorids, z. B. Manganchlorürs, bei 100° behandelt wird. Eisen und Mangan werden durch das gleichzeitig zersetzte Wasser oxydirt und der Stickstoff löst sich als Salmiak.

3) *Verhalten des Ammoniaks zu Eisenoxyd.* Das aus oxalsaurem Eisenoxydul mittelst Glühen erhaltene Eisenoxyd wurde in einem Porcellanrohr längere Zeit in einem Ammoniakstrom geglüht und lieferte eine grauweisse, zusammenhängende, spröde und m[illegible]etische Masse, die beim Reiben im Mörser matt silberfarbig wurde und sich chemisch wie das aus Eisenchlorür bereitete Stickstoffeisen verhielt. Aus dem Gewichtsverlust berechnete sich ihre Zusammensetzung zu 92,31 Eisen und 7,89 Stickstoff, wenn man nämlich nach Abzug des Sauerstoffs die Gewichtszunahme des Eisens als Stickstoff annimmt. Die Behandlung mit einer salpetersauren Silberoxydlösung zeigte, dass der Körper keine Beimengung von Eisen enthielt, und weitere Analysen ergaben eine mit der Formel Fe_6N wohl übereinstimmende Zusammensetzung:

		Berechnet.
Eisen	92,27	92,31
Stickstoff	7,78	7,69

Um zu sehen, in welcher Weise die Stickstoffverbindung vor sich geht, erhitzte der Verf. Eisenoxyd in einer Glasröhre bei allmählich gesteigerter Temperatur in Ammoniakgas. In möglichst niedriger ging Wasser fort, es trat also Reduction ein, ohne dass Ammoniak weiter zerlegt wurde. Bei etwas höherer Temperatur trat von Neuem Wasserbildung ein, aber zugleich entwickelte sich Wasserstoff; ob auch Stickstoff, hat der Verf. nicht untersucht. Das hierbei entstandene schwarze und glanzlose zusammenhängende Pulver löste sich theilweis unter Gasentwickelung, theils ohne diese aber mit rothgelber Farbe in verdünnter Salzsäure und die Lösung enthielt Ammoniak, Eisenoxyd und Eisenoxydul. Eine directe Analyse ergab 75,3 p.C. Eisen, 3,8 p.C. Stickstoff und 20,9 Verlust. Wird dieser als Sauerstoff genommen und zu Eisenoxyduloxyd verrech-

net, so bleiben 20,44 Eisen von den 75,3 übrig, die mit 3,8 Stickstoff verbunden waren und diess würde nahezu der Verbindung Fe_3N entsprechen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung, welche vielleicht bei hinlängliche Zeit fortgesetzter Operation in der niedrigen zu ihrer Entstehung eben erforderlichen Temperatur ganz rein zu erhalten sein mag, in höherer Temperatur wieder zerfällt und dann jene obige niedrigere Verbindungsstufe Fe_6N liefert.

Der letzte Versuch hat jedenfalls dargethan, dass die erste Einwirkung des Ammoniaks auf das Eisenoxyd, wie auf das Eisenchlorid, eine reducirende ist und die zweite eine reducirende und stickstoffbindende zu gleicher Zeit.

4) *Verhalten des Ammoniaks zu Eisen.* Die älteren Versuche über diesen Gegenstand haben stets Eisen in mehr oder weniger compacter Gestalt angewendet. Der Verf. hat durch Wasserstoff reducirtes Metall in einem Porcellanrohr der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt und im Ammoniakstrome erkalten gelassen. Nach fünfstündiger heller Gluth bestand der Rückstand aus 91,16 p.C. Eisen und 9,57 p.C. Stickstoff und hatte die Eigenschaften wie das frühere Stickstoffeisen. Diese Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel Fe_5N. Man kann also auch aus dem metallischen Eisen direct eine ziemlich stickstoffreiche Verbindung gewinnen, wenn nur das Eisen in sehr fein vertheiltem Zustande angewendet wird.

Von den bisher angeführten Verbindungen des Eisens mit Stickstoff wagt der Verf. nur eine einzige, nämlich Fe_6N, als eine homogene reine Substanz mit einiger Zuversicht anzusprechen, bevor nicht durch neue wiederholte Versuche die Existenz anderer unzweifelhaft sich herausstellt.

XLII.
Notizen.

1) Oxalsaures Thonerde-Natron.

Von
E. Lenssen und J. Löwenthal.

Wenn man den Niederschlag von basisch-schwefelsaurer Thonerde, der entsteht, wenn man Alaun mit überschüssiger Soda versetzt, einträgt in eine siedende Lösung, die auf 1 Aeq. krystallisirte Soda gerade 3 Aeq. Oxalsäure enthält, und lässt diese Lösung während längerer Zeit mit einem Ueberschuss des Niederschlags sieden, so enthält das Filtrat ein Salz in Lösung, was sich nach Verlauf von Monaten in schönen Krystallen ausscheidet. Die Krystalle werden am grössten, wenn die Flüssigkeit bis auf ein spec. Gew. von 1,09 gebracht worden ist.

Im lufttrocknen Zustand ergaben die Krystalle die folgende Zusammensetzung:

1,3038 Grm. geglüht, der Rückstand in Salzsäure gelöst, dann die Thonerde mit Ammon gefällt, abfiltrirt und im Filtrat das Natron bestimmt, gaben 0,4288 Grm. NaCl und 0,1975 Grm. Al_2O_3, entsprechend: 17,42 p.C. NaO und 15,14 p.C. Al_2O_3. Die Oxalsäure wurde mit einer titrirten Chamäleonlösung gemessen.

(20,05 C.C. = 0,06405 Grm. C_4O_6) 0,5204 Grm. Salz erforderten 67,6 C.C. Chamäleon = 41,4 p.C. C_4O_6.

Das Doppelsalz besitzt hiernach die Zusammensetzung:

$$Al_2O_3, C_4O_6 + \left.\begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}\right\} C_4O_6 + 10aq.$$

	Berechnet.		Erhalten.
2NaO	62	17,85	17,42
Al_2O_3	51,2	14,75	15,14
$2C_4O_6$	144	41,48	41,4
10HO	90	25,92	
	347,2	100,00	

Die Krystallform gehört dem rhombischen System an und stellt eine Combination von verticalen Prismen mit brachydiagonalen Domen dar. — An der Luft bleibt das

Salz unverändert, in Wasser ist es schwerlöslich, es findet auch sehr bald Zersetzung statt, indem Thonerde (vielleicht eine basisch-oxalsaure Thonerde) sich ausscheidet.

Im Mai 1862.

---

2) Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther.

In der Sitzung der naturwissenschaftlichen Section der Schles. Gesellschaft am 5. März a. c. machte Herr Geh. Regierungsrath Prof. Dr. Löwig weitere Mittheilungen über die Producte, welche durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther gebildet werden. Je nachdem man denselben allein oder gemeinschaftlich mit wasserfreiem oder wasserhaltigem Weingeist der Reduction des Amalgams unterwirft, sind die Producte, welche gebildet werden, verschieden, und es entsteht eine Reihe nicht flüchtiger Säuren, welche sämmtlich zu der Gruppe der Fruchtsäuren gehören und von denen 5 neue vorgezeigt wurden. Er sprach hierauf ausführlich über eine neue Säure, welche vorläufig *Glykoläpfelsäure* genannt wurde, und welche durch Einwirkung des Amalgams auf eine Mischung von 80procentigem Weingeist und Oxaläther erhalten wird. Uebergiesst man das breiartige Amalgam mit wasserhaltigem Weingeist und setzt man den Oxaläther in kleinen Quantitäten hinzu, so findet während des Umschüttelns eine beträchtliche Wärmeentwicklung statt, wesshalb man für eine gute Abkühlung zu sorgen hat. Es scheidet sich sogleich eine blendendweisse Salzmasse aus, während auch nicht eine Blase eines permanenten Gases entweicht. Die Salzmasse ist ein Gemenge von oxalsaurem und glykoläpfelsaurem Natron. Da das erstere auch in 50procentigem Weingeist kaum löslich ist, so kann man die Trennung beider Salze fast vollständig dadurch bewirken, dass man nach und nach so viel Wasser hinzufügt, bis eine abfiltrirte Probe mit Chlorcalcium eine schwache Trübung hervorbringt. Das glykoläpfelsaure Natron bleibt dann in Lösung, aus welcher man durch eine weingeistige Lösung von Oxalsäure das Natron ausfällen kann.

Die Glykoläpfelsäure erscheint als eine farblose, nicht krystallisirbare, in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen lösliche Masse von rein saurem Geschmack. Sie giebt mit allen Basen, namentlich mit Kalk und Baryt, in Wasser lösliche Salze, welche meistens zu gummiartigen Massen eintrocknen. Das saure Barytsalz krystallisirt jedoch sehr schön. Sie ist wie die Aepfelsäure zweibasisch, entsprechend der Formel $2HO, C_{10}H_6O_{10}$. Die Bildung der Säure erfolgt ganz einfach durch gleichzeitige Reduction der Oxalsäure und des Wassers $5C_2O_3 + 6HO = C_{10}H_6O_{10} - O_{11}$. Von der Aepfelsäure unterscheidet sich die Glykoläpfelsäure durch ein *Plus* von $C_2H_2O_2$ und steht zu derselben in gleichem Verhältnisse wie die Milchsäure zur Essigsäure oder die Glykolsäure zur Ameisensäure. Der Vortragende sprach hierauf über die Bildung der Fruchtsäuren im Allgemeinen; aus seinen Untersuchungen glaubt er mit Bestimmtheit folgern zu können, dass dieselben entstehen 1) durch Reduction der Kohlensäure oder Oxalsäure zu den Atomcomplexen $C_6O_6, C_8O_8, C_{10}O_{10}$ unter Aufnahme von Wasser; diese Säuren sind wahrscheinlich wie die Desoxalsäure dreibasisch und gehen unter Ausscheidung von Kohlensäure in zweibasische über; so entsteht die Traubensäure aus der Desoxalsäure. 2) Durch gleichzeitige Zersetzung der Kohlensäure oder Oxalsäure und des Wassers, indem mit den genannten Molekülen der aus dem Wasser freigewordene Wasserstoff unmittelbar in Verbindung tritt; hierher gehört die Aepfelsäure und die Glykoläpfelsäure. Ohne Zweifel entstehen im Pflanzenreiche eine grosse Anzahl organischer Verbindungen höherer Ordnung auf gleiche Weise, entweder durch Zutreten von Wasser oder von Wasserstoff zu den Gruppen C_6O_6, C_8O_8 u. s. w. Die Bedeutung der künstlichen Bildung der Fruchtsäuren aus Oxalsäure und Wasser in Beziehung auf Pflanzenphysiologie ergiebt sich von selbst, und sie zeigt abermals, wie einfach die Mittel sind, deren sich die Natur zur Erreichung ihrer Zwecke bedient. Zum Schluss sprach der Vortragende noch über das Reifen der Früchte. (Die ausführliche Untersuchung erscheint im nächsten Hefte der Abhandlungen der schlesischen Gesellschaft).

---

3) Ueber die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch Ozon.

Von Dr. van den Broek.

Bekanntlich hat **Schönbein** die Superoxyde in zwei entgegengesetzte Gruppen getheilt (s. dies. Journ. LXXVII, 129) nämlich in Ozonide und Antozonide. Die erste Gruppe umfasst das Ozon selbst, die Superoxyde des Mangans, Bleis, Nickels, Kobalts, Wismuths, Silbers, die Uebermangansäure, Chromsäure und Vanadinsäure; die zweite Gruppe enthält die Superoxyde des Wasserstoffs, Baryums, Strontiums, Calciums, Kaliums und Natriums. Unter den entgegengesetzten Eigenschaften dieser beiden Gruppen findet man, dass die Ozonide mit der Chlorwasserstoffsäure Wasser und Chlor geben, eine Eigenschaft, welche die Antozonide nicht besitzen. Für das Ozon selbst war diese Thatsache noch nicht durch Versuche festgestellt und ich habe daher diese Lücke durch nachstehende Versuche auszufüllen gesucht:

In einem 50 Centimeter langen Glasrohre von 2 Cent. Durchmesser, dessen eines Ende mit einem Pfropfen verschlossen war, durch den zwei in entgegengesetztem Sinne gebogene Glasröhren gingen, vertheilte ich mittelst etwas reinen Wassers auf den Wänden etwas sehr feinpulvriges *reines Gold*, welches sich hauptsächlich um die Oeffnungen der beiden Glasröhren anhäufte. Durch die eine von diesen langte ein Strom durch Phosphor ozonisirter Luft, welche zuvor einen Kaliapparat passirt hatte, und durch die andere wurden Dämpfe von concentrirter in einer Retorte erhitzter Salzsäure zugeleitet, von welcher ich mich überzeugt hatte, dass sie nicht die geringste Spur Gold auflöste. Das zweite Ende des weiten Glasrohrs mündete vermittelst eines gekrümmten Rohrs in ein Gefäss, welches ein wenig Wasser und von demselben Goldpulver enthielt, wie in dem weitern Rohr sich befand. An ihm war ein Aspirator wirksam, welcher fortdauernd die ozonisirte Luft 48 Stunden hinter einander durchsog. Nach dieser Zeit wurde sämmtliche Flüssigkeit sowohl aus dem Rohr, als aus dem Verdich-

tungsgefäss, jede für sich, in eine gewogene Glasschale filtrirt und verdampft. Der Rückstand betrug nur einige Milligramme in beiden Schalen zusammen.

Hierauf substituirte ich dem durch Phosphor bereiteten Ozon solches, welches durch 5 Grove'sche Elemente aus einem Gemisch von 1 Theil Wasser, 5 Theil Schwefelsäurehydrat und einer bestimmten Menge Chromsäure entwickelt wurde. Die positive Elektrode (ein Platinblech von 75 Quadr.-Cent. Oberfläche) befand sich in einem Rohr, welches mit dem gekrümmten des das Gold enthaltenden in Verbindung stand. Nach Beseitigung des Aspirators wirkte die Säule 48 Stunden (jede 2 Secunden 1 Blase Sauerstoff). Die im Goldrohr und im Verdichtungsgefäss gesammelte Salzsäurelösung war schön gelb, während die des vorigen Versuchs nicht gefärbt war. Sie gab beim Verdampfen *zehnmal* so viel Rückstand als die vorige und aus diesem lässt sich metallisches Gold darstellen.

Dieses Resultat beweist also, dass das Ozon wie die andern Ozonide die Eigenschaft besitzt, die Chlorwasserstoffsäure zu zerlegen. Natürlich zeigt sich diess nur in schwachem Maasstab in Anbetracht der geringen Menge Ozons, welches sich unter jenen Umständen bildet.

Um mich zu überzeugen, dass in diesem Versuch das Ozon nicht das Gold oxydirt, sondern die Salzsäure zerlegt hatte, setzte ich einen Theil des Goldes der Einwirkung des elektrolytischen Ozons eben so lange aus, wie im früheren Versuch, und es fand sich nicht die geringste Spur Goldes oxydirt.

---

4) Rippenknochen von Rhytina Stelleri.

Das merkwürdige bedeutende specifische Gewicht, die Härte und Politurfähigkeit dieser fossilen Knochen, welche sie den Wallrosszähnen gleichstellen, veranlasste Ad. Göbel (*Bullet. de l'academie de St. Pétersbourg t. V.*) dieselben zu analysiren.

Das spec. Gew. war 2,2113. In 100 Theilen wurde gefunden:

Kalk	36,594
Magnesia	0,713
Eisenoxyd	0,224
Fluor	Spur
Phosphorsäure	27,831
Kohlensäure	3,512
Schwefelsäure	0,053
Osseïn und Fett	24,472
Wasser bei 120° entweichend	6,708
	100,107

oder

Phosphorsaurer Kalk	59,201	68,820 Knochenerde
Schwefelsaure Magnesia	1,315	
Kohlensaurer Kalk	7,983	
Schwefelsaurer Kalk	0,097	
Eisenoxyd	0,224	
Fluorcalcium	Spur	
Osseïn und Fett	24,472	31,180 Knorpel.
Wasser	6,708	

Hiernach ist die Zusammensetzung von der anderer Knochen nicht wesentlich abweichend und die besonderen Eigenschaften desselben sind nur in der dichteren Textur begründet.

---

3) Ueber Pikraminsäure.

Als beste Gewinnungsweise dieser Säure empfiehlt Carey Lea folgende (Sill. Am. Journ. (2) XXXII. No. 95 p. 210):

Alkoholische Lösung von Pikrinsäure wird mit überschüssigem Schwefelammon versetzt, im Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und das Filtrat mit Essigsäure vermischt. So erhält man an 63 p.C. der angewandten Pikrinsäure als Pikraminsäure wieder.

Die Annahme, dass Pikraminsäure durch Salpetersäure in Pikrinsäure verwandelt werde, ist nach dem Verf. unrichtig. Starke Salpetersäure löst Pikraminsäure mit dunkelbrauner Farbe, die nach viertelstündigem Kochen hellroth wird. Die mit Kali gesättigte Lösung lässt viel Salpeter nebst einen braunen Firniss fallen, aber keine Spur pikrinsaures Kali. Nach längerem Kochen ist das Resultat dasselbe. Das einzige Product, welches schliesslich aus der ammoniakalischen Lösung der Zersetzungsproducte krystal-

lisirt erhalten wurde, war oxalsaures Ammoniak, sehr verunreinigt durch organische Substanzen.

Nach achtstündigem Kochen gab die hellgelbe Lösung mit ammoniakalischem Cyankalium zwar eine tiefrothe Färbung, aber mit Schwefelammon wurde keine blutrothe Farbe, sondern ein grüner Niederschlag erhalten. Das meiste der Pikraminsäure geht bei diesen Operationen mit Salpetersäure in gasigen Verbindungen fort, die harzigen Stoffe bilden nur einen kleinen Antheil der Zersetzungsproducte.

---

6) Einwirkung des Chloräthyls auf Ammoniak.

Behufs der Darstellung der Aethylbasen pflegt man sich bekanntlich des Jodäthyls und Bromäthyls zu bedienen. Ch. Edw. Groves hat untersucht, wie das Verhalten des Chloräthyls, welches man wegen seiner zu grossen Flüchtigkeit (wahrscheinlich) bisher zurückgesetzt, gegen das Ammoniak sei (Quart. Journ. Chem. Soc. XIII. No. LII. p. 331.).

Er digerirte daher Chloräthyl mit etwa seinem dreifachen Volum weingeistigen Ammoniaks 6 bis 7 Stunden lang bei 100° C., die dabei entstandene krystallinische Abscheidung wurde auf einem Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat zur Trockne gedampft und der Rückstand davon in Wasser gelöst, mit Silberoxyd digerirt und destillirt. Im Destillat fanden sich die flüchtigen Basen, die überwiegend aus Aethylamin und nur spurenweis beigemengtem Diäthylamin bestanden, im Rückstand der Retorte erhält man Teträthylamin. Bei Anwendung von Bromäthyl erhält man bekanntlich Aethylamin ebenfalls vorherrschend, aber auch merkliche Mengen von Di- und Triäthylamin und nur Spuren von Teträthylammonium. Bei Anwendung von Jodäthyl entstehen die drei flüchtigen Basen in fast gleichen Mengen und in der Regel kaum bestimmbare Spuren von Teträthylammonium.

LXIII.

Ueber die Zustände, in denen das Silber bei der Reduction seiner Salze auf nassem Wege auftritt.

Von

Herm. Vogel.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Mai 1862.)

Bei der Reduction von Silbersalzen auf nassem Wege treten die ausgeschiedenen Silbermassen unter verschiedenen Umständen mit verschiedenen Eigeschaften auf, die man in speciellen Fällen schon seit längerer Zeit beobachtet hat. Jedermann kennt das durch Einwirkung von Eisenvitriol auf Silbersalzlösungen gewonnene Silberpulver oder die durch Reduction von feuchtem Chlorsilber mittelst Zink gewonnene graue schwammige Masse oder den durch verschiedene Reductionsmittel erzeugten Silberspiegel. Noch Niemand hat aber bisher die Aehnlichkeit und Unterschiede zwischen diesen so verschieden erscheinenden Silbermassen und die Ursachen ihrer Bildung zu erforschen gesucht. Verschiedene photographische und Spiegelversilberungsversuche lehrten den Verf., wie wichtig es sei, diese Lücke in unseren Kenntnissen auszufüllen und veranlassten ihn zu einer Reihe zahlreicher Versuche, deren Ergebnisse er hier in gedrängtester Form veröffentlicht.

Zu diesen Versuchen wandte der Verf. theils Silbersalze in fester Form, theils verdünnte Lösungen an, die 1 p.C. Silbersalz enthielten. Von schwefelsaurem und essigsaurem Silberoxyd nahm er kalt gesättigte Lösungen.

I. Einwirkung der Metalle und des galvanischen Stromes auf Silbersalzlösungen.

Taucht man einen Zinkstab in eine Lösung von salpetersaurem, schwefelsaurem oder essigsaurem Silber...

oder in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so bedeckt sich derselbe sogleich mit einem schwarzen Bart, der beim Weiterwachsen grau und endlich silberweiss wird. Die so erzeugten schwarzen und grauen Niederschläge hat schon Poggendorff*) untersucht und, entgegen der Ansicht von Priestley, der sie für Silberhydrür hielt, nachgewiesen, dass sie metallisches Silber seien. Aehnliche Niederschläge liefern auch *Eisen* (dass jedoch, um es seiner Passivität zu berauben, vorher in verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure getaucht werden muss), *Blei*, *Kupfer* und der *galvanische Strom*. Den letzteren benuzte Poggendorff vorzugsweise zur Herstellung der schwarzen und grauen Silberniederschläge und entdeckte auch hierbei ihr Verhalten gegen Säuren. Dem Verf. war es interessant, die *Form* dieser Niederschläge, die bisher noch unbekannt war, zu erforschen. Zu diesem Zwecke prüfte er dieselben bei 360facher Vergrösserung unterm Mikroskop.

Der schwarze Niederschlag erschien als ein Haufwerk feiner Nadeln, die sich bei genauerer Betrachtung als federförmige Gestalten, wie sie das natürliche Silber öfter zeigt, ergaben. Das graue Silber zeigte dieselben Formen, nur grösser und desshalb viel deutlicher und schöner ausgebildet. Man konnte hier oft den sechsstrahligen Stern bemerken, welchen das regelmässig baumförmige Silber und Kupfer gewöhnlich zeigen und beobachten, dass derselbe aus lauter parallel an einander gereihten Oktaëdern und Combinationen von Oktaëdern und Dodekaëdern bestand.

Die schwarzen Silbermassen wurden durch Drücken mit einem Glasstab glänzend silberweiss und änderten theils freiwillig, theils durch verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure ihre Farbe schnell in *Grau* um. Diese Farbenänderung ist, wie man beim Experimentiren unterm Mikroskop bemerken kann, durchaus mit keiner Formänderung verbunden. Die einmal grau gewordenen Massen werden durch kein Mittel wieder schwarz.

*) Pogg. Ann. LXXV, 337.

II. Einwirkung der Metalle und des galvanischen Stromes auf festes Chlor-, Brom- und Jodsilber.

Feuchtes Chlor-, Brom- und Jodsilber auf ein Stück amalgamirtes Zink gelegt oder zwischen die Pole einer galvanischen Batterie gebracht, wird sehr bald reducirt. Bei Anwendung kleiner Mengen bemerkt man, dass die Reduction von Aussen nach Innen fortschreitet, und dass nach Vollendung derselben die Oberfläche des Stücks immer eine dunklere Farbe besitzt, als das Innere. Erstere ist schwarzgrau beim Chlorsilber, tiefsammtschwarz beim Brom- und Jodsilber, während das letztere bei allen dreien hellgrau ist. Diese dunkle Oberflächenfarbe ändert sich *nicht* mit Säuren. Reducirt man grössere Massen der genannten Salze in der Thonzelle einer galvanischen Combination, so zeigt sich anfangs um den in das Silbersalz tauchenden negativen Pol ein dunkler Saum, der allmählich gegen den Rand der Zelle fortschreitet und endlich verschwindet, so dass man bei Anwendung von Chlorsilber und Bromsilber gleichförmig grau gefärbte, schwammige Massen vor sich hat. Die aus Jodsilber erhaltene graue Masse zeigt jedoch eine dunklere Oberflächenfarbe die es nach dem Trocknen behält, während die aus Brom- und Chlorsilber gewonnenen Silbermassen getrocknet gleichförmig hellgrau gefärbte, matte, poröse, lockere Stücke bilden. Unter dem Mikroskop bieten diese Arten von Silber ein Ansehen dar, das sich von dem aus Silberlösungen gewonnenen, regelmässig baumförmigen Silber wesentlich unterscheidet. Man sieht keine Nadeln und durchaus keine federförmige Gestalten, sondern lauter einzelne Körner von verschiedener Grösse, die theils einzeln liegen, theils regellos zu Flocken zusammengehäuft sind. Das Ganze hat oft in hohem Grade das Ansehen einer amorphen Masse. Manche der grösseren Körner zeigen jedoch unvollkommene vier- und sechsseitige Umrisse; diess und manche Analogien mit dem mittelst Eisenvitriol aus Silberlösungen gefällten deutlicher krystallinischen Silber veranlassen den Verf., es *nicht* für amorph zu erklären. Er nennt die so erhaltenen Silbermassen zum Unterschiede von

dem deutlich krystallisirten *regelmässig baumförmigen* Silber: *körnig pulvriges Silber.*

Alle diese Silbermassen enthalten noch eine geringe Menge des zur Darstellung verwendeten Silbersalzes, das weder durch Ammoniak noch durch unterschwefligsaures Natron vollständig ausgezogen werden kann. Diese Verunreinigung macht leider eine genaue specifische Gewichtsbestimmung unmöglich. Durch Drücken mit einem Glasstabe werden sie glänzend silberweiss, durch Glühen sintern sie zusammen und werden mattweiss. Sie lösen sich schon in der Kälte leicht in Salpetersäure.

Um nun zu erforschen, wie sich *gelöstes* Chlorsilber gegen Metalle verhält, prüfte der Verf.

III. Die Wirkung von Zink auf eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniak.

Beim Eintauchen von Zink in eine solche mit Chlorsilber gesättigte Lösung bildet sich ein schwarzer Bart, der aber an einzelnen Stellen sehr schnell grau wird und überhaupt seine schwarze Farbe viel weniger lange behält, als das bei Reduction von Silberoxydsalzen entstehende schwarze Silber. Die so erhaltene Masse erschien unter dem Mikroskop theils als feine Nadeln und federförmige Gestalten, theils als ein regelloses Haufwerk einzelner Körner ohne deutliche Krystallform.

Demnach erhält man hier beide der oben beschriebenen Arten von Silber, das *regelmässig baumförmige* und das *körnig pulvrige.* Die so erhaltenen Silbermassen lösen sich in Salpetersäure unter Zurücklassung von etwas stark violett gefärbtem, silberchlorürhaltigen Chlorsilber, das sich mit Ammoniak unter Abscheidung von *körnig pulvrigem Silber* zersetzt.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen blieb die Reduction auf eine Stelle, nämlich auf den Ort des eingetauchten Metalls beschränkt; jetzt folgt die Beschreibung der Versuche, bei denen die Reduction durch die ganze Masse des festen oder gelösten Silbersalzes vor sich geht.

IV. Wirkungen von Eisenvitriollösung auf Silberoxydsalzlösungen.

Mischt man Silberoxydsalzlösungen (AgO, NO_5, AgO, SO_3, $AgO, \bar{A}$) mit Eisenvitriollösungen, so erscheint je nach der Concentration bald früher, bald später ein grauer Niederschlag, der zum Theil glänzend ist und sich als eine graue Masse an einzelne Stellen des Glases legt. Gewaschen und getrocknet bildet er ein sehr hellgraues, theilweise glänzendes Pulver, das unterm Mikroskop als eine regellose Zusammenhäufung lauter einzelner Körner erscheint, die sich von dem oben beschriebenen, körnig pulvrigen Silber nur durch ihre Grösse und zum Theil durch ihre deutlichere Krystallgestalt unterscheiden. Man erkennt hier und da regelmässige Sechsecke, zum Theil mit abgestumpften Kanten, und Dreiecke, offenbar Theile von regulären Oktaëdern und Combinationen derselben mit Dodekaëdern. Dieselben hat schon G. Rose (Pogg. Ann. LXXV, 340) beobachtet.

Der Verf. wird von diesem Niederschlage, der einen wesentlichen Bestandtheil unserer Glasphotographien bildet, bei Beschreibung seiner photographischen Versuche noch ausführlich berichten.

V. Silbersalze und organische Körper.

Zahlreiche organische Substanzen veranlassen unter verschiedenen Umständen eine Reduction der Silbersalze bei der das Silber entweder als *körnig pulvrige Masse* oder als ein *glänzender Spiegel* oder in beiden Formen zugleich auftritt.

Unter den zahllosen organischen Massen hat der Verf. bei den folgenden Untersuchungen einzelne leicht zu erlangende und namentlich technisch wichtige herausgegriffen und ihre Wirkung auf Silbersalze untersucht.

Kocht man eine Lösung von *essigsaurem Silberoxyd*, so wird das Silber zum Theil reducirt. Ein Theil legt sich als Spiegelsilber an die Wände des Gefässes, ein anderer scheidet sich als dunkelgraues, *körnig pulvriges* Silber ab. — Eine Lösung von *Pyrogallussäure*, mit einigen Tropfen sal-

petersaurer Silberoxydlösung versetzt, färbt sich nach kurzer Zeit tiefbraun und lässt einen grauschwarzen Niederschlag fallen, der nach dem Auswaschen durch Drücken mit einem Glasstab glänzend silberweiss wird, sich in Salpetersäure unter Ausscheidung einer gelblichen in Ammoniak löslichen, organischen Masse löst und sich unterm Mikroskop als sehr feinkörniges, pulvriges Silber ergiebt. An Ammoniak giebt dasselbe eine gelbfärbende organische Substanz ab; durch Glühen wird es weiss. Die dunkle Farbe desselben wird durch die beigemengte organische Substanz die sich bei der Zersetzung gebildet hat, verursacht. Bei diesem Processe bildet sich also *nur körnig pulvriges Silber*. Dasselbe bildet einen Hauptbestandtheil der photographischen Negativbilder.

Eine Lösung von 1 Theil *Milchzucker* in 10 Theilen Wasser färbt sich beim Kochen mit einigen Tropfen Silberoxydsalzlösung allmählich braun und scheidet dabei neben einer flockigen organischen Substanz eine sehr geringe Menge von körnig pulvrigem Silber ab. Energischer ist die Wirkung des Milchzuckers auf eine *ammoniakalische* Lösung der Silberoxydsalze. Eine 1 p.C. Silbersalz enthaltende Lösung, mit einem eben zur Wiederlösung des anfangs entstandenen Niederschlags hinreichenden, möglichst geringen Ammoniaküberschuss versetzt, färbt sich beim Erwärmen mit $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{7}$ ihres Volumen einer 10proc. Milchzuckerlösung bald gelb, braun und endlich beim Kochen schwarz, setzt einen dünnen, oft flockigen Spiegel ab und lässt allmählich einen schwarzgrauen Niederschlag von körnig pulvrigem Silber, das durch einen geringen Gehalt an organischen Substanzen mehr oder weniger dunkel gefärbt ist, fallen. Dieses so erhaltene schwarzgraue Silber wird durch Chlorwasserstoffsänre etwas heller, bekommt dadurch öfter einen Stich ins Violette, was einen geringen Gehalt von Silberoxydul vermuthen lässt, und erscheint unter dem Mikroskop höchst feinkörnig. In allen übrigen Eigenschaften verhält es sich dem oben beschriebenen körnig pulvrigen Silber analog. — Eine mit *überschüssigem* Ammoniak versetzte Silberoxydsalzlösung reducirt sich mit Milchzucker viel schwieriger, färbt sich erst nahe beim Kochen gelb

und liefert entweder keinen oder doch äusserst schwachen Spiegel und sehr dunkel gefärbtes körnig pulvriges Silber.

Noch energischer ist die reducirende Wirkung des Milchzuckers bei Gegenwart von Aetzkali oder Aetznatron. Hierauf gründet sich die von Liebig (Liebig's Ann. XCVIII, 136) vorgeschlagene Spiegelversilberungsmethode: 1 Grm. salpetersaures Silberoxyd wird in 20 Grm. Wasser gelöst, mit Ammoniak bis zur Wiederlösung des ursprünglich entstandenen Niederschlags versetzt, 45 C.C. Kalilauge von 1,05 oder eine äquivalente Menge Natronlauge hinzugefügt, der dadurch *etwa* entstandene Niederschlag wieder mit möglichst wenig Ammoniak gelöst, das Ganze bis auf 145 C.C. verdünnt, und das überschüssige Ammoniak durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd bis zur Entstehung eines *bleibenden* Niederschlags abgestumpft.

Diese Flüssigkeit färbt sich nach dem Versetzen mit $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ einer 10proc. Milchzuckerlösung schon in der *Kälte* schnell gelb, braun, endlich schwarz und setzt (falls die Glaswände rein sind) einen schönen festhaftenden Silberspiegel, daneben aber auch eine beträchtliche Menge hellgrau gefärbtes körnig pulvriges Silber ab. Nach Liebig beträgt die Menge des sich als Spiegel abscheidenden Silbers circa $\frac{1}{16}$ des ursprünglich in Arbeit genommenen. Die Reduction ist hierbei eine vollständige (ohne Anwendung von Kali oder Natron bleibt immer etwas Silbersalz unreducirt).

Erwärmt man die Flüssigkeit, so wird die Reduction ausserordentlich beschleunigt; bei 50—55° ist sie in einigen Minuten beendet.

Bei diesem Processe scheidet sich das Silber ebenfalls in zweierlei Zuständen, theils als *körnig pulvriges*, theils als *Spiegelsilber* ab. Das körnig pulvrige Silber enthält immer eine geringe Menge (0,6—0,8 p.C.) organischer Substanz, die sich durch kein Lösungsmittel beseitigen lässt. Der Silberspiegel bildet eine vollkommen homogene, bei grosser Dicke undurchsichtige, bei geringerer Dicke blau, bei noch geringerer gelb durchsichtige Masse, an der durchaus keine Structurverhältnisse wahrzunehmen sind. Zerreibt man ihn aber durch *Drücken* mit dem Daumen, so offenbaren die

zerrissenen nder unter dem Mikrokop einen zackigen Bruch, an man nicht selten gerade sich unter Winkeln von 90 oc 0° schneidende Linien bemerkt. Dieses deutet auf eine k llinische Structur des Spiegels hin, die jedenfalls noch ...tlicher hervortreten würde, wenn nicht die Geschmeidigkeit des Metalls bei der Verletzung Verzerrungen zuliesse. Bei einem freiwillig entstandenen Risse beobachtete der Verf. die krystallinische Structur noch deutlicher. Durch Benetzen mit Salpetersäure wird der Spiegel locker, nimmt eine *matte*, *graue* Farbe an, zerfällt und löst sich endlich auf. Bei sehr dünnem Spiegel beobachtet man diese Erscheinung in auffallendem Grade auch bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, ohne dass eine Lösung stattfindet. Dieses Verhalten erinnert an das ähnliche des schwarzen, regelmässig baumförmigen Silbers.

Die äussere Fläche des Silberspiegels hat meist ein matteres Ansehen als die Glasseite, herrührend von einer geringen Menge daran haftenden, grauen, körnig pulvrigen Silbers. Auf der Glasseite des Spiegels zeigen sich zuweilen mehr oder weniger dunkle *Flecke*, die den Spiegel verunreinigen. *Diese Flecke sind zum Theil durch organische Substanzen mehr oder weniger dunkel gefärbtes, körnig pulvriges Silber* *). Das körnig pulvrige Silber, welches nicht an reinen Glasflächen adhärirt, hat nämlich die Eigenschaft, sich im Augenblicke seiner Ausscheidung an *unreine* oder *rauhe* Stellen des Glases zu legen.

Auf Chlorsilber wirkt Milchzucker für sich allein nicht. Eine Mischung von Milchzucker mit Kali- oder Natronlauge bewirkt aber beim Erwärmen mit festem Chlorsilber eine schnelle Reduction unter Braunfärbung der Flüssigkeit. Das Chlorsilber färbt sich dabei *grau*. Ein oberflächlich vollständig reducirt erscheinendes Stück enthält im Innern oft noch einen weissen Kern, der von der äusseren Hülle von körnig pulvrigem Silber durch einen *violetten*, mit Ammoniak unter Ausscheidung von körnig pulvrigem Silber

*) Auf die ausführliche Erläuterung der Natur der *Flecke* kann hier wegen Mangel an Raum nicht eingegangen werden.

grau werdenden Saum von *Silberchlorür* getrennt ist; ein Zeichen, dass die Reduction hier eine vollständige ist.

Ammoniakalische Lösungen von Chlorsilber reduciren sich unter sonst gleichen Umständen viel schwieriger als Silberoxydlösungen und geben hierbei keinen oder doch nur sehr schwachen Spiegel und viel dunkel gefärbtes, körnig pulvriges Silber.

Des technischen Interesses wegen prüfte der Verf. noch die Wirkung der *Wein äure* und eines Aldehyds, des *Rautenöls*, auf ammoniakalische Silbersalzlösung. Erstere ist bekanntlich von Petitjean, letzteres von Wagner zur Versilberung vorgeschlagen worden. Auch bei der Wirkung dieser Körper scheidet sich das Silber theils als Spiegel, theils als graue pulvrige Masse aus. Durch überschüssiges Ammoniak wird auch hier die Reduction erschwert und die Entstehung des Spiegels theilweise oder ganz verhindert.

Ammoniakalische Lösungen von Chlorsilber werden unter sonst gleichen Umständen durch diese Reductionsmittel viel schwieriger reducirt als Silberoxydlösungen und geben keinen oder einen sehr schwachen Spiegel und viel körnig pulvriges Silber.

Die mit Hülfe von ätherischen Oelen dargestellten Spiegel zeigen nicht selten braune Flecken, die von einer harzartigen Substanz herrühren (Draxton, Wagner u. A.).

Aus den hier kurz geschilderten Untersuchungen geht hervor, dass sich das Silber bei der Reduction auf nassem Wege theils als *glänzender*, *weisser*, *zusammenhängender Spiegel*, theils als ein *graues* oder *schwarzes Pulver* abscheidet. Der *Spiegel* bildet eine glänzend silberweisse, an reinen Glasflächen *fest* haftende, homogene Silberschicht, die durch Einwirkung von Säuren zerfällt und grau wird.

Die *pulvrigen Massen* sind matt, grau oder schwarz und von ganz und gar nicht metallischem Ansehen. Sie werden durch Drücken mit einem Glasstabe *weiss* und *silberglänzend* und sintern beim Glühen zu einer mattweissen Masse

zusammen. Nach ihrem Ansehen unter dem Mikroskop zerfallen sie in zwei Abtheilungen:

1) *regelmässig baumförmiges Silber;*

2) *körnig pulvriges Silber.*

Ersteres bildet entweder ein graues oder schwarzes durch verdünnte Säuren grau werdendes Pulver, dessen einzelne Theilchen ganz das Ansehen des natürlichen, regelmässig baumförmigen Silbers zeigen. Das Letztere bildet ebenfalls ein mehr oder weniger dunkelgraues, zum Theil durch organische Substanzen (und wahrscheinlich auch etwas Silberoxydul) gefärbtes, Pulver, dessen Nüance jedoch beständiger ist, als die des regelmässig baumförmigen Silbers. Es besteht aus lauter einzelnen *regellos* zusammengehäuften Körnern und hat die [illegible]igenthümlichkeit, sich im Augenblicke seiner Ausscheidung an unreine oder rauhe Stellen des Glases zu hängen. Dadurch giebt es in der Silberspiegelfabrikation Veranlassung zur Entstehung von *Flecken*, in der Photographie dagegen — wie unten erläutert werden soll — Veranlassung zur Entstehung von *Bildern*.

Diese Ablagerungen des körnig pulvrigen Silbers bilden *nie* einen zusammenhängenden Spiegel, sondern stets einen matten oder doch nur sehr schwach glänzenden Ueberzug, der unter dem Mikroskop als lauter einzelne regellos neben einander liegende Körner erscheint.

Jetzt gilt es, die oben beschriebenen Reductionserscheinungen zu erklären, Rechenschaft zu geben, warum das Silber sich entweder als *Spiegelsilber* oder als *regelmässig baumförmige* oder als *körnig pulvrige* Masse abscheidet. Der Verf. glaubt diess mit Hülfe weniger einfacher Voraussetzungen thun zu können.

Bei der Reduction von Silberoxydsalzlösungen durch Metalle ist der Vorgang, mit Ausnahme des allerersten Silbertheilchens, ein galvanischer (Poggendorff a. a. O.). Die ausgeschiedenen Silbertheilchen lagern sich alle am negativen Pole ab, kommen sich dabei nahe genug und besitzen, als in einer Flüssigkeit befindlich, Beweglichkeit genug, um sich gegenseitig anziehen und nach den Krystallisationsgesetzen gruppiren zu können; es entsteht in Folge dessen *regelmässig baumförmiges* Silber.

Bei der Reduction aus *festen* Silberverbindungen fehlt dagegen diese Beweglichheit; die einzelnen Theilchen des Silbers bleiben in Folge dessen regellos neben einander liegen, es entsteht *körnig pulvriges Silber.*

Bei der Einwirkung von Zink auf Lösungen von Chlorsilber in Ammoniak wird ein Theil des Chlorsilbers vollständig reducirt und liefert *regelmässig baumförmiges Silber*, ein anderer Theil unterliegt aber, namentlich wenn die Reduction durch Ammoniaküberschuss erschwert wird, einer unvollständigen Reduction zu *Silberchlorür* (s. o.). Dieses Silberchlorür zersetzt sich aber durch das vorhandene Ammoniak in sich lösendes *Silberchlorid* und sich ausscheidendes *graues, körnig pulvriges* Silber.

Aehnlich ist der Vorgang bei der Reduction ammoniakalischer Silberoxydsalzlösungen mittelst organischer Substanzen (Milchzucker, Aldehyde, Weinsäure), wobei das Silber theils als *Spiegel*, theils als graue, *körnig pulvrige* Masse auftritt. Hier spielt aber auch die Adhäsion des Glases zum Silber eine wesentliche Rolle. In einem Gefässe, dessen Wände keine Adhäsion zum Silber haben, z. B. in einem Kautschuknapf, entsteht nur *sehr* wenig Spiegelsilber auf der Oberfläche. Die Adhäsion ist jedoch nicht alleinige Ursache der Entstehung des Spiegels, was schon daraus hervorgeht, dass sich auch körnig pulvriges Silber an das Glas legt, und die Abscheidung desselben so wie die des Spiegelsilbers bedingt ist durch die chemische Zusammensetzung der Versilberungsflüssigkeit. *Alle Umstände, welche die Reduction erschweren, z. B. Ueberschuss von Ammoniak, Chlorgehalt etc., erschweren auch die Bildung des Spiegels und befördern die Ablagerung von körnig pulvrigem Silber und die Entstehung von Flecken.* Hieraus geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass das Spiegelsilber durch unmittelbare und *vollständige* Reduction des Silberoxyds entsteht, während die körnig pulvrigen Massen ein *secundäres Product* einer *unvollständigen* Reduction sind. Bei der durch die angegebenen Umstände erschwerten Reduction wird nämlich das Silberoxyd zu Silberoxydul reducirt; dieses zersetzt sich aber, wie der Verf. experimentell gefunden hat, durch Ammoniak in sich lösendes Silberoxyd und *kör-*

nig pul ... ber, oder es unterliegt einer weiter gehenden Reduction, wobei ebenfalls — wie immer durch Reduction einer *festen* ...lberverbindung — *körnig pulvriges Silber* resultirt.

Hieraus erklärt es sich, warum beim *normalen* Versilberungsprocess, immer zuerst der *Spiegel*, später, wenn in Folge der Reduction des Silberoxyds der Gehalt an freiem Ammoniak zunimmt, das körnig pulvrige Silber entsteht.

Bei der Reduction von ammoniakalischen *Chlorsilberlösungen* durch organische Substanzen finden ähnliche Processe statt. Wegen der schwierigen Reducirbarkeit des Chlorsilbers wird jedoch nur ein sehr geringer Theil desselben unmittelbar zu Silber, der grösste Theil aber zu *Silberchlorür* reducirt, welches thei... durch Ammoniak in der oben beschriebenen Weise, theils durch weiter gehende Reduction unter Ausscheidung von körnig pulvrigem Silber zerlegt wird. Daher kommt es, dass ein Chlorgehalt in den Spiegelversilberungsflüssigk...en so nachtheilig wirkt.

Bei der Reduction von Silberoxydsalzlösungen durch Eisenoxydulsalze scheinen alle Bedingungen zur Erzeugung eines *Spiegels* gegeben zu sein; dennoch entsteht hier *nur* körnig pulvriges Silber. Mangelnde Adhäsion ist nicht der Grund dieser Erscheinung, denn ein Theil des Silbers legt sich ziemlich fest an das Glas. Höchst wahrscheinlich ist auch hier das körnig pulvrige Silber ein secundäres Product. H. Rose hat gezeigt (dies. Journ. Bd. LXXI, p. 407), dass in verdünnten mit einander vermischten Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Eisenvitriol, welche für sich allein nicht sogleich einen Niederschlag geben, ein *schwarzer* Niederschlag entsteht, sobald sie im geringsten alkalisch gemacht werden. Dieser schwarze Niederschlag besteht aus einer Verbindung von *Silberoxydul* mit Eisenoxyduloxyd *und wird sowohl durch Säuren als auch durch Eisenoxydulsalze unter Abscheidung von körnig pulvrigem Silber zerlegt, was dem durch Eisenvitriol unmittelbar gefällten in hohem Grade ähnlich sieht.* Bei der Wirkung von Eisenvitriol- auf Silberlösungen entsteht demnach wahrscheinlich zuerst die erwähnte Silberoxydulverbindung, die dann in der angegebenen Weise unter Abscheidung von körnig

pulvrigem Silber sogleich weiter zerlegt wird. Beim Vermischen einer salpetersauren Silberoxydlösung mit essigsaurer Eisenoxydullösung kann man diese Reactionen leicht *nach* einander beobachten. Erst schlägt sich die schwarze Silberoxydulverbindung nieder, aber bald wird dieselbe unter Ausscheidung von körnig pulvrigem Silber grau (H. Rose a. a. O.).

Das Spiegelsilber und regelmässig baumförmige Silber sind demnach bei allen hier besprochenen Processen Product einer vollständigen Reduction; das körnig pulvrige Silber dagegen ist ein secundäres Product einer *unvollständigen* Reduction, entstanden durch im *statu nascenti* erfolgte Zersetzung von im festen Zustande sich ausscheidendem, freien oder gebundenen Silberoxydul oder eines demselben analogen Haloidsalzes.

Bei der *Spiegelversilberung* ist das so entstehende körnig pulvrige Silber ein *unnützes*, und unter Umständen wegen seiner Neigung Flecke zu bilden sogar *schädliches* Nebenproduct. Anders ist es in der Photographie; hier ist es ein *wichtiges Hauptproduct*. Indem bei dem sogenannten *Hervorrufungsprocesse* die mit Höllensteinlösung benetzte, in der Camera exponirte photographische Platte, mit einer Lösung von *Eisenvitriol* oder Pyrogallussäure übergossen wird, entsteht ein Niederschlag von körnig pulvrigem Silber, der sich an die belichteten Stellen der Platte legt und so das Erscheinen des *Bildes* bewirkt.

Silberspiegelfabrikation und Silberphotographie sind in gewisser Beziehung ähnliche Gewerbe. Beide basiren auf der Reduction von Silberoxydsalz zu Silber. Bei der Spiegelbelegung sucht man einen *gleichartigen* Niederschlag von *Spiegelsilber* zu erzeugen und vermeidet möglichst den Niederschlag des körnig pulvrigen; bei der Photographie dagegen sucht man auf der belichteten Platte einen *ungleichartigen* Niederschlag von körnig pulvrigem Silber zu erhalten, ungleichartig nach Maassgabe der Belichtung.

Ueber diesen Gegenstand wird der Verf. bei einer späteren Gelegenheit ausführlich berichten.

XLIV.
Ueber einige Zinnverbindungen.

Von

Dr. G. Tschermak.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Decbr. 1861.)

Die Publication H. Schiff's (Ann. d. Chem. CXX. u. dies. Journ. LXXXV, 434) veranlasste mich, einige früher von mir gewonnene Resultate hier mitzutheilen.

Meine Versuche betrafen zuvörderst das Verhalten des Zinnsäurehydrats, welches durch Behandeln des Zinns mit concentrirter Salpetersäure entsteht. Die so erhaltene Substanz zeigte, auch wenn sie Monate lang mit Wasser in Berührung stand, unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallisation. An der Luft getrocknet und dann geglüht, lieferte sie eine Wassermenge, die dem Verhältnisse SnH_4O_4*) entspricht. Nach längerer Zeit trocknete dieselbe zu einer durchscheinenden Masse von flachmuschligem Bruche und Kalkspathhärte ein. Das daraus erhaltene Wasser ergab ungefähr das Verhältniss SnH_2O_4. Bei einem Versuche blieb das nicht völlig ausgewaschene Hydrat in Berührung mit Wasser längere Zeit stehen. Es zeigte sich eine continuirliche Ausscheidung von Zinn in Form von sehr kleinen vierseitigen metallglänzenden Prismen, doch zu klein, um eine Messung zu gestatten.

Das wässrige breiartige Hydrat wurde mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür, wie es durch Auflösen des Zinns in Salzsäure entsteht, versetzt. Die Masse färbte sich schmutzig grün. Durch Schütteln mit Wasser und Absetzenlassen gelang es, oberhalb eine mehr blaue, unten eine citrongelbe Schicht zu erhalten, wodurch nachgewiesen war, dass die grüne Masse ein Gemenge zweier homogener Substanzen sei. Es glückte mir nicht, die blaue Verbin-

*) Wenn H = 1, Sn = 118, O = 16 etc.

dung rein zu erhalten, dazu wäre eine Darstellung in grösserem Maasstabe nothwendig. Zu bemerken ist nur, dass die blaue Substanz eben so leicht wie die gelbe durch Salpetersäure in das weisse Zinnsäurehydrat umgewandelt wird.

Die gelbe Verbindung kann allein erhalten werden, wenn das breiartige Hydrat in eine stark verdünnte Auflösung von Zinnchlorür eingetragen wird. Sie entsteht übrigens auch neben der blauen Verbindung in geringer Menge, wenn Zinnstücke mit concentrirter Salpetersäure übergossen werden. Die Metallstücke umgeben sich allmählich mit einer gelben oder grünlichen Rinde, welche bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure weiss wird, das ist, sich in Zinnsäurehydrat umwandelt.

Die gelbe Verbindung ist bereits von Fremy und von Schiff untersucht worden. Ersterer nennt sie zinnsaures Zinnoxydul und giebt an, dass bei der Behandlung des Hydrates mit einer geringen Menge Zinnchlorür letzteres vollständig zerlegt werde, so dass nachher in der Flüssigkeit blos Salzsäure vorhanden sei. Ich nahm, um diess zu prüfen, auf eine grössere Quantität des Hydrats eine kleine Quantität verdünnten Zinnchlorürs, liess das Ganze Tage lang stehen, bekam jedoch jedesmal beim nachherigen Filtriren in der abgelaufenen Flüssigkeit eine deutliche Reaction auf Zinnchlorür. Andererseits erfolgt dennoch eine Gewichtszunahme der unlöslichen Masse, wie sie auch von Schiff constatirt und bei der Untersuchung der gelben Verbindung benutzt wurde. Es ist daher zu vermuthen, dass zwar ein Theil des Zinnchlorürs zerlegt werde, ein anderer kleiner Theil jedoch mit einer geringen Menge des Hydrats sich zu einer im Wasser löslichen Substanz vereinige, was durch später aufzuführende Versuchsresultate wahrscheinlich gemacht wird.

Die zur Analyse verwendete Substanz war längere Zeit ausgewaschen worden, bis keine Reaction auf Chlor mehr wahrnehmbar war. An der Luft getrocknet erschien dieselbe als ein citrongelbes Pulver. Das Eintrocknen zu einer opalartigen Substanz wie bei dem weissen Hydrat wurde niemals beobachtet. Wird das gelbe Pulver an der Luft geglüht, so verliert es Wasser und verwandelt sich allmäh-

lich in weisses Zinnoxyd (SnO_2) Beim Abschluss der Luft geglüht liefert es ein dunkelbraunes Pulver. Diess konnte benutzt werden, um die Analyse der gelben und der daraus entstehenden braunen Substanz auszuführen. Beim Glühen von 2,246 Grm. des gelben Pulver erfolgte eine Gewichtsznnahme des Chlorcalciumrohres von 0,306 Grm. Andererseits blieben 1,944 Grm. der genannten braunen Substanz zurück. Als ferner 1,454 Grm. der gelben Verbindung an der Luft geglüht wurden, bildeten sich daraus 1,276 Grm. weissen Zinnoxyds.

Hieraus berechnet sich das Verhältniss von Zinn, Sauerstoff und Wasser zu:

$$Sn : 1,858\ O : 1,293\ H_2O;$$

die Formel $Sn_7O_{13}.9H_2O$ giebt die Zahlen:

$$Sn : 1,857\ O : 1,285\ H_2O.$$

Vom Wassergehalt abgesehen hat Schiff dasselbe Verhältniss für die gelbe Verbindung gefunden.

Bezüglich des Verhaltens dieser Substanzen ist durch Fremy bekannt, dass sie durch Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Zinnsäure übergeführt, dass sie von Kalilauge zu einer gelblichen Flüssigkeit aufgelöst werde, die beim Eindampfen metallisches Zinn ausscheide, nach dem Vermischen mit Salzsäure die Reaction auf Zinnchlorür zeige etc. Ich muss hierzu bemerken, dass die gelbe Verbindung so wie deren Lösung durch Kalilauge bei der Behandlung mit Säuren im Anfange kein Zinnchlorür liefern, dass jene Reaction je nach der Behandlung erst nach einem längeren Zeitraum eintritt. Ich erhielt sie mehrere Stunden nach Bildung der Auflösung, manchmal nach ein bis zwei Tagen. Dieses Verhalten zeigte, dass der Name „zinnsaures Zinnoxydul" unpassend sei.

Für die vorhin erwähnte braune Substanz berechnet sich aus den angeführten Zahlen das Verhältniss von Zinn und Sauerstoff zu:

$$Sn : 1,872\ O.$$

Dieselbe Verbindung bildet sich beim Glühen von Zinnoxyd in einer Kohlensäure- oder Ammoniak-Atmosphäre.

Es wurden 2,580 Grm. Zinnoxyd in einem Strom von trockener Kohlensäure geglüht und 2,548 Grm. der braunen Substanz erhalten, wonach sich das Verhältniss

Sn : 1,884 O

berechnet. Endlich wurde Zinnoxyd in einem Strome von Ammoniakgas geglüht. Von der erhaltenen braunen Verbindung wurden 1,944 Grm. genommen, an der Luft geglüht und so in 1,970 Grm. Zinnoxyd verwandelt. Diess ergiebt die Zahl: Sn : 1,876.

Das Mittel aus den drei angeführten Resultaten ist Sn : 1,877. Die Formel:

$$Sn_8O_{15}$$

giebt das Verhältniss Sn : 1,875 O.

Vorhin wurde das Verhältniss des Zinnsäurehydrates zu Zinnchlorür bei gewöhnlicher Temperatur besprochen. Bei höheren Temperaturen zeigt sich eine ganz verschiedene Erscheinung. Wird eine salzsäurehaltige concentrirte Zinnchlorürlösung erhitzt und darein das breiartige Hydrat eingetragen, so löst sich letzteres sogleich vollständig. Man erhält eine bräunlich-gelbe Flüssigkeit, welche bei niederer Temperatur zu einem Aggregat von gelblichen, lebhaft perlmutterglänzenden Blättchen erstarrt. Die letzteren sind schwer von anhängendem Zinnchlorür zu reinigen und werden nach einiger Zeit trübe durch Zersetzung. Die folgende Untersuchung wurde an dem frischen, durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst gereinigten Präparate angestellt. Nach der sorgfältigen Fällung des Zinns durch Schwefelwasserstoff ward im Filtrat das Chlor durch Silbersalz bestimmt. Bei der Bestimmung des Wassers war die Substanz mit chromsaurem Blei gemischt.

1) Aus 0,671 Grm. wurden erhalten 0,460 Grm. Zinnoxyd und 0,79 Grm. Chlorsilber.

2) Aus 1,284 Grm. 0,892 Grm. Zinnoxyd und 1,476 Chlorsilber.

3) Aus 0,865 Grm. Substanz 0,591 Zinnoxyd 1,033 Chlorsilber.

4) Aus 0,642 Grm. Substanz 0,064 Grm. Wasser, oder in Procenten:

	1.	2.	3.	4.
Zinn	53,8	54,0	53,6	
Chlor	29,2	28,4	29,6	
Wasser				10,0

Die Formel $SnCl_{14}O_8, 10H_2O$ führt auf die Zahlen:

Zinn	53,98
Chlor	28,41
Sauerstoff	7,32
Wasser	10,29
	100

Die eben genannte Substanz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es gelang nicht, dieselbe aus Wasser umzukrystallisiren, da sie sich beim Eindampfen trübt und zersetzt. Aus Alkohol wurden Krystalle von derselben Zusammensetzung erhalten, welche indess jenen Perlmutterglanz nicht zeigten. Kalilauge giebt in der wässrigen Lösung einen im Ueberschusse löslichen Niederschlag; der durch Ammoniak hervorgebrachte Niederschlag wird beim Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst. Im Uebrigen erhält man alle Reactionen auf Zinnchlorür und jenes Zinnchlorid, welches aus dem genannten Zinnsäurehydrat erhalten wird.

Nach längerer Aufbewahrung ist das Salz ganz zersetzt und trübe. Zu Wasser gebracht liefert es eine gelbliche Lösung, die mit einer Zinnchlorürlösung, welche an der Luft sich oxydirt hat, identisch ist; anderseits fällt Zinnsäurehydrat zu Boden, das in Säuren löslich ist. Ist die Zersetzung des Salzes weit vorgeschritten, so erhält man nach der Behandlung mit Wasser perlmutterglänzende Pseudomorphosen, die aus Zinnsäurehydrat bestehen.

Das beschriebene Salz bildet sich wahrscheinlich auch beim Zusammentreffen des Zinnsäurehydrates mit verdünntem Zinnchlorür bei gewöhnlicher Temperatur in kleiner Menge, wodurch das vorhin bezüglich der gelben Verbindung Gesagte erklärlich wird.

Die Formeln, welche für die bisher angeführten Verbindungen gefunden worden, gestatten gar keinen Einblick

in den Zusammenhang zwischen den letzteren. Nach den obigen Resultaten liesse sich schreiben:

für das Zinnsäurehydrat	$Sn_6O_{12} . 6H_2O$,
„ „ Zinnoxyd	Sn_6O_{12},
„ die gelbe Verbindung	$Sn_7O_{13} . 9H_2O$, oder
	$SnO . Sn_6O_{12}, 9H_2O$,
„ „ braune „	Sn_8O_{15}, oder
	Sn_2O_3, Sn_6O_{12},
„ „ Chlorverbindung	$Sn_8Cl_{14}O_8 . 10H_2O$.

Damit soll indess nur angedeutet werden, dass man es hier wahrscheinlich mit sehr hoch zusammengesetzten Körpern zu thun habe, deren Studium und Vergleich mit den Kiesel- und Kohlenstoffverbindungen von Interesse sein wird.

Zuletzt muss ich noch des Versuches erwähnen, das Kalkstannat durch Zusammenschmelzen des Zinnoxydes und Kalkes in dem Verhältniss $CaSnO_3$ darzustellen. Ich erhielt feine blassrosenrothe Nadeln, an denen sich keine Messung anstellen liess. Der Versuch in grösserem Massstabe dürfte einen lohnenden Erfolg haben.

Mit dem Kieselsäurehydrat und dem Siliciumoxyd SiO_2 wurden einige ähnliche Versuche gemacht, wie mit dem Zinnoxyd und Zinnsäurehydrat. Bei der Behandlung mit Zinnchlorür, beim Glühen im Kohlensäure- und Ammoniakstrome zeigte sich durchaus keine Veränderung.

XLV.
Beiträge zur chemischen Kenntniss mehrerer Mineralkörper.

Von
Rammelsberg.

(A. d. Monatsber. der K. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Mai 1862.)

I. Kobellit.

Im Jahre 1840 wurde auf mehreren Kobaltgruben zu Hvena in Schweden ein derbes, dem Antimonglanz ähnliches Mineral bemerkt, welches von Setterberg näher untersucht und mit dem Namen *Kobellit* bezeichnet worden ist*). Es ist eine Verbindung von Schwefel, Wismuth, Antimon und Blei, zu derjenigen Gruppe gehörig, welche den Wittichenit (Kupferwismutherz), das Nadelerz, den Chiviatit und den Nickelwismuthglanz enthält, und worin die Sulfide von Wismuth oder Antimon mit den Sulfureten von Blei, Kupfer oder Nickel zu natürlichen Schwefelsalzen vereinigt sind.

Gegen die Analyse Setterberg's sowohl als gegen deren Berechnung oder die angenommene Constitution des Kobellits lassen sich jedoch Bedenken erheben, wonach es scheint, dass beide einer Berichtigung bedürfen. Was zuvörderst die Methode der Analyse anbelangt, so behauptet Setterberg, gefunden zu haben, dass die Zersetzung des Kobellits durch Chlor nicht gut gelinge, wesshalb er sich der concentrirten Chlorwasserstoffsäure bediente. Die Folge davon war, dass der Schwefel gar nicht bestimmt wurde, und dadurch die wesentlichste Controle für die Richtigkeit der Berechnung ganz fortfällt. Die Mengen der Metalle sind nach Setterberg**):

---

*) K. Vet. Akad. Handl. f. 1840. Poggend. Ann. LV, 635.

**) Berechnet nach den jetzt geltenden Bestimmungen.

Wismuth	28,37	p.C.
Antimon	9,38	„
Blei	40,74	„
Eisen	2,02	„
Kupfer	0,88	„
	81,39	p.C.

Es würden mithin 18,61 p.C. für Schwefel in Rechnung kommen.

Nun bedürfen die genannten Stoffe folgender Schwefelmengen zur Bildung der gewöhnlichen Schwefelmetalle:

Wismuth	6,55	p.C.
Antimon	3,76	„
Blei	6,30	„
Eisen	1,15	„
Kupfer	0,22	„
	17,98	p.C. Schwefel,

was einen Verlust von 0,63 andeuten würde*).

Die Isomorphie des Wismuth- und Antimonsulfids einerseits, sowie der Sulfurete des Bleis, Eisens und Kupfers andererseits lehrt, dass der Kobellit eine isomorphe Mischung von Schwefelwismuthblei und Schwefelantimonblei ist (wenn man von den kleinen Mengen Eisen und Kupfer absieht), und dass beide Verbindungen analog zusammengesetzt sein müssen. Nun verhalten sich die Schwefelmengen der Sulfide und Sulfurete zu einander = 10,31 : 7,67 = 3 : 2,23, und diese Abweichung von einem einfachen Verhältniss beweist, dass wir die Zusammensetzung des Kobellits noch nicht kennen.

Es ist nicht leicht, die derbe Masse des Minerals frei von Beimengungen zu erhalten. Dieselben bestehen in Strahlstein, Kupferkies und eingewachsenen kleinen röthlichweissen Krystallen von Kobaltarsenikkies. Das spec. Gewicht fand ich = 6,145 (Setterberg giebt 6,29 — 6,32 an). Die Zerlegung erfolgte leicht und vollständig durch Chlor, und die Resultate sind:

---

*) Setterberg nahm im Schwefelwismuth 15,8 p.C. Schwefel an, während darin 18,7 p.C. enthalten sind.

Schwefel	18,22			
Wismuth	18,60	=	4,30	Schwefel
Antimon	9,46	=	3,79	
Arsenik	2,56	=	1,64	
Blei	44,25	=	6,85	
Eisen	3,81	=	2,18	
Kupfer	1,27	=	0,32	
Kobalt	0,68	=	0,36	
	98,85		19,44	

Die gefundene Schwefelmenge bleibt um 1,22 p.C. unter der berechneten, und fast genau so gross ist der Verlust bei der Analyse, hinsichtlich welcher kaum die Bemerkung nöthig scheint, dass die Trennung der einzelnen Bestandtheile möglichst sorgfältig ausgeführt, insbesondere nachgewiesen wurde, dass die relativen Mengen Blei und Wismuth richtig sind*).

Zur Berechnung eignet sich das Resultat nicht ohne weiteres, da Arsenik und Kobalt einer Beimischung von Kobaltarsenikkies, das Kupfer aber Kupferkies angehört.

Ihre Berechnung ergiebt:

Kobaltarsenikkies.
$(CoS_2 + CoAs) + 4(FeS_2 + FeAs)$

Schwefel	1,09
Arsenik	2,56
Eisen	1,28
Kobalt	0,68
	5,61

Kupferkies.
$Cu_2S + Fe_2S_3$

Schwefel	1,28
Kupfer	1,27
Eisen	1,12
	3,67

Somit bleiben für den Kobellit:

Schwefel	15,85	=	17,47			
Wismuth	18,60	=	20,52	=	4,73	Schwefel
Antimon	9,46	=	10,43	=	4,18	
Blei	44,25	=	48,78	=	7,55	
Eisen	1,41	=	1,55	=	0,88	
			98,75		17,34	

Nun verhalten sich die Schwefelmengen der Sulfide und der Sulfurete = 8,91 : 8,43, *also offenbar* = 1 : 1, so dass in den beiden Schwefelsalzen der Schwefelgehalt von Säure und Basis gleich gross ist. Ferner aber ist auch das Atomverhältniss beider Salze offenbar = 1 : 1, da die Schwefelmengen von Wismuth und Antimon sich = 4,7 : 4,2 verhalten.

---

*) Setterberg hat 10 p.C. mehr Wismuth und 4 p.C. weniger Blei gefunden.

Die Constitution des Kobellits lässt sich daher durch die einfache Formel

$$\overset{\prime}{\dot{P}b_3}\overset{\prime\prime\prime}{\ddot{B}i} + \overset{\prime}{\dot{P}b_3}\overset{\prime\prime\prime}{\ddot{S}b}$$

darstellen.

	Berechnet.		Gefunden.
12 S	= 192	= 16,82	17,06
Bi	= 208	= 18,23	20,04
Sb	= 120,3	= 10,54	10,19
6 Pb	= 621	= 54,41	52,71
	1141,3	100	100

Das zweite Glied der Formel ist Boulangerit, gleichwie es im Bournonit und Nadelerz vorkommt, während das erste Glied durch die entsprechende Kupferverbindung $\overset{\prime}{Cu_3}\overset{\prime\prime\prime}{\ddot{B}i}$ im Nadelerz ersetzt ist.

Die Krystalle von *Kobaltarsenikkies*, welche im Kobellit eingewachsen vorkommen, sind Combinationen von

$$p = a : b : \infty c;\ q = b : c : \infty a;\ \frac{q}{2} = 2b : c : \infty a$$

und zuweilen $r = a : c : \infty b$. Ich fand $p : p$ an $a = 112^0 8'$, $q : q$ an $b = 99^0 20'$, $\frac{q}{2} : \frac{q}{2}$ an $c = 118^0$, $q : \frac{q}{2} = 160^0 50'$ nach approximativen Messungen.

II. Kobaltnickelkies.

Das bekannte in regulären Octaëdern krystallisirte und lange für Schwefelkobalt gehaltene Erz von Müsen bei Siegen verdiente eine wiederholte Untersuchung, seitdem das salpetrigsaure Kali zur Trennung von Nickel und Kobalt angewandt wird, wodurch es möglich ist, in dem nach früheren Methoden abgeschiedenen Nickel meist noch Kobalt nachzuweisen. Möglichst reine Krystalle, denen nur ein wenig Kupferkies anhieng, gaben bei der Analyse:

Schwefel	42,76			
Kobalt	39,35			
Nickel	14,09		Kupfer	1,20
Kupfer	1,67	=	Eisen	1,06
Eisen	1,06		Schwefel	1,21
	98,93		Kupferkies	3,47

eine Erz:

Schwefel	43,04
Kobalt	40,77
Nickel	14,60
Kupfer	0,49
	98,90

Das Atomverhältniss der Metalle und des Schwefels ist = 1 : 1,4, d. h. nahe = 3 : 4, die Formel $\acute{R}\dddot{R}$ bestätigend.

Dieser Kobaltgehalt ist weit grösser, als er früher ge- nden worden, denn nach Schnabel und Ebbinghaus nthält das Erz:

	S.	E.
Kobalt	22,09	11,00
Nickel	33,64	42,64

A[illegible] früheren minder genauen Scheidungsmethoden [illegible] chieden nicht Schuld sein, [illegible] das [illegible] Mineral ein wechselnder [illegible]kel- und Kobaltgehalt eigen ist. Diess findet seine Be- [illegible], dass die Analyse einer Probe von [illegible] nach Abzug des Kupferkieses 36,82 [K]obalt [illegible] kel ergeben hat.

[illegible] der erwähnten Scheidungsmethode gelingt es, kleine Mengen Nickel selbst in solchen Kobalterzen nachzuweisen, in denen diess bisher nicht geschehen ist, wie im *Kobaltglanz*. Grössere Krystalle von Tunaberg gaben 0,64 p.C., kleinere von Skuterud 0,48 p.C. Nickel. Es ist mithin kein Beweis für die Abwesenseit des Nikels, wenn Erze, wie die genannten, bei der Smaltefabrication keine Nickelspeise geben, denn offenbar geht eine kleine Menge Nickel in die Glasmischung ein.

III. Vivianit.

Bei Allentown, Monmouth Co., im Staat New-Jersey findet sich Vivianit in Raseneisenstein, von dem eine erdige Abänderung in neuerer Zeit von Kurlbaum untersucht ist. Allein es kommen dort auch reine Krystalle, concentrisch-strahlig zusammengehäuft, hellblaugrün durchscheinend vor, welche zur Ermittelung der Oxydationsstufen des Eisens sehr brauchbar sind. Bereits vor längerer Zeit habe ich dargethan, dass der Vivianit Eisenoxyd und

Oxydul enthält*) und deren Verhältniss in den Abänderungen von Bodenmais und von den Mullicahügeln in New-Jersey übereinstimmend so gefunden, dass das Oxydul doppelt so viel Sauerstoff als das Oxyd enthält. Aus der Isomorphie des Vivianits und der Kobaltblüthe durfte man schliessen, dass jener ursprünglich $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}_3\ddot{\ddot{\mathrm{P}}}+8\,\mathrm{aq}$. wäre, und in der That hat Fisher diese Zusammensetzung an einer im Sande von Delaware vorkommenden fast farblosen, an der Luft jedoch grün werdenden Abänderung bestätigt. Die grüne und blaue Färbung entsteht durch theilweise Oxydation, indem sich aus $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}_3\ddot{\ddot{\mathrm{P}}}$ die Verbindung $\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}_3\ddot{\ddot{\mathrm{P}}}_2$ bildet. Die übereinstimmende Zusammensetzung der genannten beiden Abänderungen von sehr entlegenen Fundorten, wonach 1 Atom des Oxydsalzes gegen 6 Atom des Oxydulsalzes vorhanden sind, konnte, wenn nicht zufällig, als Folge einer festen Verbindung beider Salze betrachtet werden, obgleich ich in dem künstlich dargestellten Präparat das Atomverhältnisss von 1 : 2 gefunden hatte, und Jenzsch später dasselbe Resultat erhielt. Desshalb schien eine Prüfung der Krystalle von Allentown, deren spec. Gewicht = 2,680 ist, wünschenswerth, wobei das Eisenoxydul das Mittel zweier volumetrischer Proben ist.

	a.	b.		Sauerstoff.
Phosphorsäure	28,81		28,81	16,23
Eisenoxyd	46,77		4,26	1,28
Eisenoxydul		38,26	38,26	8,50
Wasser			28,67	25,48
			100	

Berechnet man das Ganze als Oxydulsalz, so ist der Sauerstoff von Säure, Basis und Wasser = 5 : 2,9 : 7,9, also = 5 : 3 : 8. Aber die Krystalle von Allentown sind weit reicher an Eisenoxydul als alle früher untersuchten (natürlich mit Ausnahme jener von Delaware), d. h. sie sind durch Oxydation weniger verändert, da auf 22 At. des ursprünglichen Oxydulphosphats nur 1 Atom Eisenoxydphosphat kommt.

*) Pogg. Ann. LXIV, 410.

IV. Diopsid und Tremolit von Gulsjö.

Meine Untersuchungen hatten zu dem Schlusse geführt, dass die thonerdefreien Augite und Hornblenden Bisilicate seien, und dass die Verschiedenheit beider in dem Verhältnisse liegt, welches zwischen den isomorphen Grundverbindungen obwaltet, aus deren Mischung sie hervorgehen. So ist der farblose oder weisse Augit (Diopsid) eine Mischung aus 1 Atom Kalksilicat und 1 Atom Magnesiasilicat, die farblose oder weisse Hornblende (Tremolit) eine Mischung aus 1 Atom Kalksilicat und 3 Atom Magnesiasilicat. Während für den Augit diese Thatsache längst feststand, hatte man in der Hornblende lange Zeit mehr Kieselsäure angenommen, und es war von Bonsdorff die Hornblende als eine Verbindung von Kalktrisilicat mit Magnesiabisilicat betrachtet worden.

Die Tremolite, welche ich damals zur Untersuchung benutzen konnte, und an denen sich die reine Bisilicatnatur unzweifelhaft erkennen liess, waren insbesondere die vom St. Gotthard und von Gouverneur im Staat New-York, und obwohl besonders die erstere alle Kennzeichen der Reinheit an sich trägt, habe ich doch nicht versäumen mögen, meine Versuche nachträglich auch auf diejenige Abänderung auszudehnen, mit welcher Bonsdorff selbst gearbeitet, und die er als die reinste bezeichnet hat. Diess ist der Tremolit von Gulsjö in Wärmland. Hr. G. Rose, welchem ich das Material verdanke, und der dasselbe an Ort und Stelle gesammelt hat, machte die Beobachtung, dass hier ein interessantes gleichzeitiges Vorkommen von Augit und Hornblende stattfindet. Die in Kalkspath eingewachsene Masse besteht in ihrem compacten Theile aus rein weissem Diopsid, dessen Krystallindividuen an ihrer Spaltbarkeit leicht zu erkennen sind. Nach oben hin tritt aber die ebenfalls weisse, ja farblose und durchsichtige Hornblende zum Theil in kleinen isolirten Krystallen, deren Prismen und Spaltungsstücke den Winkel von 124° 30′ zeigen, auf, und wenn man grössere Stücke durch Digestion mit verdünnten Säuren vom zwischengelagerten Kalkspath befreit hat, so lassen sich die kleinen Tremolitkrystalle leicht isoliren.

Dieser Tremolit hat ein spec. Gew. = 3,003.

Ueber die Methode der Untersuchung brauche ich nichts hinzuzufügen, es wäre denn die Bemerkung, dass auch hier die abgeschiedene Kieselsäure, welche 58,16 p,C. betrug, noch etwas Eisenoxyd, Kalk und besonders Magnesia enthielt, durch deren Bestimmung sich ihre Menge um nahe ein halbes Procent verminderte.

Die Zusammensetzung des schwach geglühten Minerals ergab sich:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	57,62		30,22
Magnesia	26,12	10,45	
Kalk	14,90	4,26	14,89
Eisenoxydul	0,84	0,18	
	99,48		

Der Sauerstoff der Basen und der Säure ist = 1 : 2,03, also so nahe = 1 : 2, als man nur erwarten darf.

Bonsdorff hatte 59,75 Kieselsäure, 25,0 Magnesia und 14,11 Kalk gefunden. Zieht man das, was er an beiden Basen weniger erhielt, als ich, von der Säure ab, so bleiben für diese 57,84 p.C., also kein Viertelprocent mehr, als ich erhielt.

Nach Bonsdorff erleidet dieser Tremolit in starker Glühhitze einen Verlust von 2,29 p.C., der in Wasser und Fluorkiesel besteht. Es ist klar, dass sich die Menge des Fluors daraus nicht abnehmen lässt. Durch Glühen des Minerals mit kohlensaurem Natron konnte er die Gegenwart des Fluors, nicht aber dessen Quantität bestimmen, und ich will hierzu bemerken, dass ich auf diesem Wege allerdings auch nur 0,14 p.C. erhalten habe.

Der *Diopsid*, welcher die Unterlage des Tremolits bildet, hat nach meinen Versuchen ein spec. Gew. = 3,249 und enthält:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	55,11		29,37
Kalk	25,63	7,32	
Magnesia	18,39	7,36	14,80
Eisenoxydul	0,54	0,12	
	99,67		

V. Skolopsit.

An wenigen Punkten Deutschlands kommen so viele interessante Mineralien auf einem kleinen Raum vor, als in

der doleritisch-basaltischen zum Theil auch trachytisch-phonolithischen Erhebung des *Kaiserstuhls*, welche aus der Rheinebene allmählich ansteigt, und sich nach innen schnell zu dem tiefen Kessel von Schelingen und Vogtsburg senkt, der von 12—1700′ hohen steilen Bergmassen (Kaiserstuhl, Katharinenkapelle, Eichelspitze, Todtenkopf u. s. w.) umgeben ist und in dessen Grunde sich die durchbrochenen und unveränderten Jurakalke zeigen, in welche die eruptiven Massen spaltenartig eingedrungen sind*). Der Dolerit und seine Mandelsteine sind der Fundort von zum Theil seltenen Mineralien, wie Perowskit und Pyrochlor; sie sind ferner ausgezeichnet durch das Vorkommen von Leucit, Analcim und anderen Zeolithen, endlich durch zwei Repräsentanten der Sodalithgruppe, den Skolopsit und Ittnerit.

Der *Skolopsit*, welcher von v. Kobell beschrieben und untersucht ist**), bildet mit dunkelgrünem Augit ein krystallinisch-körniges Gemenge. Reine Bruchstücke sind farblos und durchsichtig, die grössere Masse ist aber grau, grünlich oder röthlich gefärbt. Von Chlorwasserstoffsäure wird er unter Gallertbildung leicht zersetzt, wobei sich eine Spur Schwefelwaserstoff, zuweilen auch etwas Kohlensäure (von anhängendem Kalkspath) entwickelt. Die Auflösung enthält Schwefelsäure. In der salpetersauren Lösung findet man auch etwas Chlor. Durch diese Reactionen ergiebt sich die Aehnlichkeit des Skolopsits mit dem Sodalith, Hauyn, Nosean und Lasurstein.

Nach v. Kobell sind die Basen hauptsächlich Thonerde, Kalk und Natron, wozu die Oxyde des Eisens und Mangans, Magnesia und Kali in kleiner Menge treten. Wenn man in seiner Analyse das Chlor und die Schwefelsäure als RCl und $\dot{R}\dddot{S}$ in Rechnung bringt, so bleibt ein Doppelsilicat, in welchem der Sauerstoff des Kalks und Natrons, der Thonerde und der Säure sehr nahe = 1 : 1 : 3 ist. Diess würde auf eine Verbindung von Singulo- und Bisilicaten hindeuten, und nicht erlauben, den Skolopsit den Gliedern

*) Vgl. Walchner Handbuch der Geognosie S. 915.
**) Dies. Journ. Bd. XLVI. S. 484.

der Sodalithgruppe anzureihen, in welcher jenes Verhältniss $= 1 : 3 : 4$ ist, und die einzelnen lediglich als Singulosilicate erscheinen.

Bei einer Wiederholung der Versuche von v. Kobell's habe ich allerdings nicht dieselben Resultate erhalten. Diess gilt zuvörderst vom Wassergehalt, der nach v. Kobell nur 0,8 p.C. beträgt, also unwesentlich ist. Dagegen fand ich, dass das Mineral, nachdem es über Schwefelsäure und bei 140° von hygroskopischer Feuchtigkeit (0,76 p.C.) befreit worden, beim Glühen noch 3,29 p.C. Wasser verliert.

Die Resultate der Analysen sind nach Abzug des beigemengten Augits:

	1.	2.	Mittel.	Sauerstoff.	
Chlor	1,36	—	1,36		0,31
Schwefelsäure	4,62	4,17	4,39		2,63
Kieselsäure	35,41	34,17	34,79		18,25
Thonerde	21,39	20,61	21,00	9,83	10,64
Eisenoxyd	2,24	3,16	2,70	0,81	
Kalk	15,50	14,70	15,10	4,31	8,94
Magnesia	2,31	3,04	2,67	1,07	
Natron	12,17	11,74	11,95	3,09	
Kali	2,87	2,73	2,80	6,47	
Wasser	3,29		3,29		2,92
			100,05		

Wenn man hier den dem Chlor und der Schwefelsäure zur Bildung von RCl und $\dot{R}\dddot{S}$ erforderlichen Sauerstoff $= 0,31 + 0,88 = 1,19$ von dem der Monoxyde abzieht, so bleiben 7,75, und da $7,75 + 10,64 = 18,39$ fast genau = dem Sauerstoff der Säure (18,25) sind, so sieht man, dass auch der Skolopsit im Wesentlichen aus Singulosicaten besteht, und wirklich zur Sodalithgruppe gehört. Nun verhält sich der Sauerstoff der Monoxyde und Sesquioxyde $= 7,95 : 10,64 = 2,19 : 3$, wofür man wohl $2 : 3$ setzen darf; der Sauerstoff des Wassers aber verhält sich zu dem der Monoxyde $= 1 : 2\frac{2}{3}$. Man kann demnach das Silicat des Skolopsits im wasserfreien Zustande ganz einfach durch

$$2\dot{R}_2\ddot{S}i + \dddot{R}_2\ddot{S}i_3$$

bezeichnen.

Gleichwie im Sodalith, Hauyn, Nosean u. s. w. findet sich nun dieses Silicat theils mit Chlorid, theils mit Sulfat verbunden, und da die Sauerstoffmengen sich verhalten in

$$
\begin{array}{llll}
 & RCl & \dot{R}\dddot{S} & \dot{R} \text{ des Silicats} \\
= & 0{,}31 & : 0{,}88 & : 7{,}75 \\
= & 1 & : 2{,}9 & \\
 & \underbrace{\qquad\qquad}_{1} & & : 6{,}5
\end{array}
$$

so darf man wohl die nächsten einfachen Verhältnisse 1 : 3 und 1 : 6 annehmen.

Die Skolopsitformel würde dann sein:

$$2RCl + 3(2\dot{R}_2\dddot{S}i + \ddot{R}_2\dddot{S}i_3)$$
$$+ 3[2\dot{R}\dddot{S} + 3(2\dot{R}_2\dddot{S}i + \ddot{R}_2\dddot{S}i_3)].$$

Nun ist der weisse *Sodalith*, wie ich früher gezeigt habe,

$$2NaCl + 3(\dot{N}a_2\dddot{S}i + \ddot{A}l_2\dddot{S}i_3),$$

der *Hauyn*

$$\dot{R}\dddot{S} + (\dot{R}_2\dddot{S}i + \ddot{A}l_2\dddot{S}i_3),$$

wo $\dot{R}$ = Natron und Kalk ist, und der *Nosean*

$$2NaCl + 3(\dot{N}a_2\dddot{S}i + \ddot{A}l_2\dddot{S}i_3)$$
$$+ n(2\dot{N}a\dddot{S} + 3(\dot{N}a_2\dddot{S}i + \ddot{A}l_2\dddot{S}i_3).$$

Die Analogie des Skolopsits, den man einen kalkhaltigen Nosean nennen könnte, mit diesen Gliedern der Sodalithgruppe, wird dadurch evident.

Der Skolopsit enthält aber 3 p.C. Wasser, welches indessen wohl nicht zur ursprünglichen Mischung gehört, eben so wenig wie der bis nahe zu 2 p.C. gefundene Wassergehalt des Noseans.

Kobell hat weit mehr Kieselsäure (44 p.C.) und weniger Thonerde (17,86 p.C.) gefunden.

Ist nun das Mineral, welches L. Gmelin *Ittnerit* genannt hat, und welches ebenfalls vom Kaiserstuhl stammt, wo es am Horberigberg bei Oberbergen Nester im Dolerit bildet, auch bei Sasbach und Endigen gefunden ist, nicht ursprünglich mit dem Skolopsit identisch? Breithaupt, welcher darin die in der Sodalithgruppe allgemeine Spaltbarkeit nach dem Granatoëder beobachtete, betrachtete es selbst als Sodalith, zu welchem er auch den Nosean rechnete. L. Gmelin fand darin 10,76 p.C., Whitney, der es zuletzt untersucht hat, durch Differenz 9,83 p.C. Wasser. Die übrigen Bestandtheile sind die des Skolopsits, und wenn man zugiebt, dass bei der Veränderung, welche die

ursprüngliche Substanz erlitten hat, etwas von den starken Basen (besonders Kalk, wie es scheint) fortgenommen ist, so darf das aus Whitney's Analyse folgende Sauerstoffverhältniss im Silicat von 0,84 : 3 : 4,08 wohl auch als ursprünglich = 1 : 3 : 4 angenommen werden. Auch er lässt sich als 1 At. Sodalith u. 3 At. eines Kalk-Nosean betrachten,

$$2NaCl + 3(\dot{N}a_2\ddot{S}i + \overline{\dddot{A}}l_2\ddot{S}i_3)$$
$$+ 3[2\dot{R}\dddot{S} + 3(\dot{R}_2\ddot{S}i + \overline{\dddot{A}}l_2\ddot{S}i_3)]$$

Es bleibt also für den Skolopsit charakteristisch und ihn vom Ittnerit und allen bekannten Gliedern der Sodalithgruppe unterscheidend, dass in dem Silicat das Atomverhältniss der beiden Glieder nicht = 1 : 1, sondern = 2 : 1 ist.

Bei diesem Anlasse habe ich zugleich den *dunkelgrünen Augit* untersucht, mit welchem der Skolopsit zusammen vorkommt, und darin gefunden:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	48,02	25,19	26,44
Thonerde	2,67	1,25	
Kalk	25,34	7,24	14,44
Eisenoxydul	13,57	3,01	
Magnesia	9,74	3,90	
Manganoxydul	1,28	0,29	
	100,62		

Der Sauerstoff der Basen und der Säure ist = 1 : 1,83.

XLVI.

Warmluftofen für Trocknung und Abdampfung.

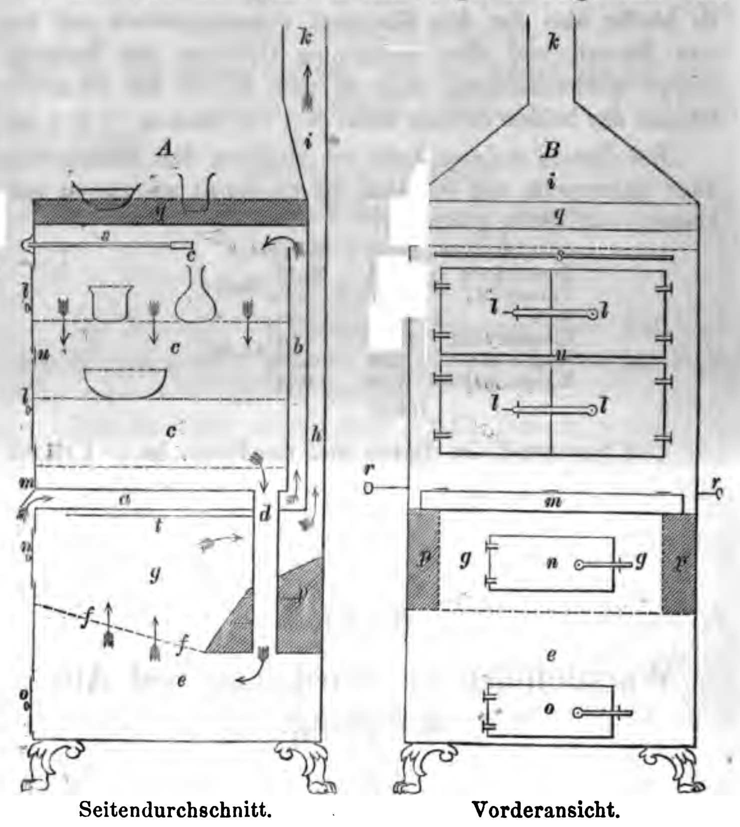
Von

Alexander Müller in Stockholm.

Die Schwierigkeiten, denen der Chemiker bei den scheinbar so einfachen Operationen des Trocknens und Abdampfens, sei es über Kohlenfeuer, im Sandbad oder über Gas, täglich ausgesetzt ist, sind hinreichend bekannt.

Es sind th die Gefässe durch Springen gefährdet, theils hat man Verluste durch Stossen und Spritzen der Flüssigkeiten, oder Beschädigung des Rückstandes durch Ueberhitzung zu gewärtigen, theils ist der Abzug der Dämpfe ungenü

I e hnten Uebelständen entgeht man in recht befriedigend Veise durch Benutzung eines Warmluftofens von nachstehender Construction. Figur *A* zeigt den Ofen



Seitendurchschnitt. Vorderansicht.

im Seitendurchschnitt, *B* in der Vorderansicht. Der Warmluftofen hat die grösste Aehnlichkeit mit einem gewöhnlichen viereckigen gusseisernen Kochofen; er unterscheidet sich von diesem hauptsächlich nur durch die eigenthümliche Luftcirculation. Wir haben in *e* den Aschenraum mit sei-

ner Thüre *o*; darüber und abgegrenzt durch den schiefliegenden Rost *ff* den Feuerraum *g* mit seitlicher und hinterer Steinausfütterung *ppp*, mit der Thür *n* und dem Rauchgang *h*; *ccc* ist der Trockenschrank, entsprechend einer Kochröhre mit den Thüren *ll*. *Dieser Schrank ist durch eine Doppelplatte mit dazwischenbefindlicher Luft getrennt von dem Feuerraum und Rauchgang.*

Die für die Feuerung nöthige Luft tritt in einer mittelst der Klappe *m* zu regulirenden Menge in den Ofen von der Vorderseite unterhalb des Feueraums *g* ein, breitet sich zwischen der Deckplatte des letzteren und der Bodenplatte des Schrankes *c* aus, steigt zwischen der Rückwand des letzteren und der Vorderwand des Rauchganges *h* aufwärts und mündet in den Schrank *q*. Von hier sinkt sie allmählich nach unten und wird durch das Rohr *d* in den Aschenraum *e* unterhalb des Rostes *ff* abgesaugt. Auf dem Wege durch *a* und *b* kommt die kalte Zimmerluft in Berührung mit einer heissen Eisenplatte von ziemlicher Ausdehnung (etwa 6—7 Quadr.-Fuss) und überträgt deren Wärme in den Trockenschrank, wo demgemäss ein fortwährender Wechsel heisser von oben nach unten strömender Luft stattfindet.

Die Vortheile einer solchen Luftcirculation für *Trockenöfen* sind hinreichend bekannt; den für Abdampfung entspringenden Nutzen bin ich geneigt, noch höher anzuschlagen. Abgesehen davon, dass immer die relativ trockenste und heisseste Luft mit verdampfender Flüssigkeit in Berührung kommt, will ich nur darauf aufmerksam machen, dass die Erhitzung resp. Dampfbildung von der Oberfläche der Lösungen, also von der Stelle der grössten Verdünnung aus stattfindet, dass die Ursachen des Stossens vermieden werden, und Ueberhitzung sowohl der Gefässe als Rückstände nicht leicht eintritt, so wie auch dass die Dämpfe in möglichst vollkommener Weise abziehen. Ein nach mitgetheiltem Princip construirter Ofen ist in meinem Laboratorium seit 8 Monaten im täglichen Gebrauch und rechtfertigt in jeder Beziehung die daran geknüpften Erwartungen. Ich zweifle nicht, dass er für technische Zwecke vielfach nutzbringend sein kann, vielleicht sogar in der Rübenzucker-

fabrikation für Verdampfung des Saftes, den man durch Schöpfapparate von unten nach oben dem heissen Luftstrome entgegenzuführen haben würde. Auch in Haushaltungen scheint er anwendbar für Trocknung von Wäsche, Früchten u. s. w.

Vorstehende Beschreibung des Princips bedarf einiger Ergänzung bezüglich der speziellen Ausführung gewisser Theile. Der flache Rauchgang *h* zieht sich bei *i* in ein gewöhnliches rundes Ofenrohr *k* zusammen, vermittelst dessen der Rauch in den Schornstein geleitet wird. Um die Wärme besser beizubehalten, ist auf der Deckplatte des Ofens ein Sandbad *q* angebracht. Wenn im Sommer die Zimmerheizung lästig wird, umgiebt man den Ofen mit einem Blechmantel und wenig wärmeleitender Füllung. *s* ist ein Winkelthermometer, das an der ausserhalb des Ofens befestigten Scala die Temperaturen zwischen 80 und 200° anzeigt. *u* ist eine bewegliche Mittelleiste, an welche die 4 Thüren *llll* anschlagen; für Einsetzung grosser Apparate kann sie leicht herausgenommen werden. Ausser dem Rohr *d*, welches besser an einer Seitenwand angebracht ist als, gemäss der Zeichnung, in der Mitte, hat man an der entgegengesetzten Seitenwand ein kurzes zweites Rohr, zur Verbindung des Schrankes mit dem Feuerraum; durch Schieber, deren Handgriff *rr* in der Zeichnung zu sehen sind, können die Rohre nach Belieben für sich abgesperrt oder geöffnet werden, je nachdem die im Trockenschrank verbrauchte Luft zur Unterhaltung des Feuers dienen oder direct in den Schornstein abgeleitet werden soll. *t* ist eine Schutzplatte, theils um das Durchbrennen der überliegenden Platte, theils deren ungleichmässige Erhitzung zu verhüten. Zur Heizung dient Holzkohle oder Coak.

Herr Rohrbeck (Luhme & Comp.) in Berlin hat freundlichst übernommen, auf Verlangen nähere Auskunft über fraglichen Ofen zu geben.

XLVII.

Untersuchungen über die Arsenikbasen.

Von

A. W. Hofmann.

(Phil. Mag. (4.) Vol. XXII. No. 149. p. 473.)

In einer früheren Notiz (s. dies. Journ. LXXXVI, 185) habe ich die Existenz einer Gruppe zweiatomiger Basen nachgewiesen, welche Phosphor und Arsen enthalten und durch die Einwirkung von Monarsinen auf das bromäthylirte Bromid entstehen, welches in meinen Untersuchungen über Phosphorbasen so häufig erwähnt wird. Der Gedanke ergiebt sich von selbst, das Verhalten dieses Salzes unter dem Einfluss von Monostibinen zu prüfen, um etwa Phosphostiboniumverbindungen entstehen zu lassen. Die beiden Körper wirken auf einander ein, aber nur nach längerer Digestion, oder wenn man sie höheren Temperaturen aussetzt. Das Product der Einwirkung ist kein homogenes und liess eine verhältnissmässig geringe Menge eines schwerlöslichen Platinsalzes entstehen. Ich habe wiederholentlich die Umstände geändert und die Producte in der Form von Platinsalzen analysirt; doch unterlasse ich es, diese Experimente im Einzelnen anzuführen, da sie nicht im Stande gewesen sind, die Schwierigkeiten der Reaction zu enthüllen. — Einige Versuche über das Verhalten von Aethylendibromid gegenüber dem Triäthylarsin waren erfolgreicher. Das Verhalten dieser beiden Körper zu einander ist von Herrn W. Valentin zum Gegenstand der Untersuchung gewählt worden, und ihm verdanke ich eine schätzenswerthe Unterstützung in Bezug auf den früheren Zustand dieser Untersuchungen. Umstände haben Herrn Valentin verhindert, seinen Plan durchzuführen, und ich muss desshalb die Verantwortlichkeit über die Richtigkeit der folgenden Aufstellungen auf mich nehmen.

Wirkung des Aethylendibromid auf das Triäthylarsin.

Monarsonium-Reihe.

Die Erfahrungen, die ich während meiner Untersuchungen über die Phosphorkörper gewonnen, setzten mich in den Stand, die Natur dieser Reaction durch eine verhältnissmässig kleine Zahl von Platinsalzbestimmungen zu constatiren.

Bromäthyltriäthylarsoniumbromid. — Um so viel als möglich die Bildung des zweiten Productes zu vermeiden, wurde eine Mischung von Triäthylarsin mit einem sehr grossen Ueberschuss von Aethylendibromid in geschmolzenen Röhren und einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur digerirt. Trotz der niedrigen Temperatur aber enthielten die Röhren stets comprimirte Gase; das Product der Reaction wurde mit Wasser behandelt, welches aus der unzersetzten, überschüssigen Aethylenverbindung ein lösliches Bromid extrahirte. Bei der Verdunstung blieb ein schönes Bromid zurück, welches sich reichlich in siedendem, wenig in kaltem Alkohol löste und schnell aus absolutem ja sogar gewöhnlichem Alkohol krystallisirt erhalten werden konnte. In Wasser ist diese Substanz äusserst leicht löslich und daher aus wässriger Lösung kaum krystallisirbar.

Die Analyse bewies, wie zu erwarten war, dass dieses Salz dem Bromäthyltriäthylphosphoniumbromid analog ist. Es enthält:

$$C_{16}H_{19}AsBr_2 = [(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3As]Br.$$

Diess *Bromäthyltriäthylarsoniumbromid*, dessen Zusammensetzung durch die Analyse des entsprechenden Platinsalzes als richtig erwiesen ist, kann in schönen Krystallen erhalten werden. Ihre Gestalt wurde von Quintino Sella bestimmt; sie stimmt genau überein mit derjenigen der correspondirenden Phosphorverbindung.

Platinsalz. — Die Lösung des vorigen Salzes liefert, wenn es durch Chlorsilber in die entsprechende Chlorverbindung umgewandelt wird, mit Platinchlorid glänzende Nadeln eines Doppelsalzes, welches schwierig in kaltem und selbst in kochendem Wasser löslich ist: es enthält:

$$C_{16}H_{19}BrAsPtCl_3 = [(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3As]Cl, PtCl_2.$$

Vinyltriäthylarsoniumverbindungen.

Das Bromäthyltriäthylarsoniumbromid verliert, wie das correspondirende Phosphorsalz, sein latentes Brom unter dem Einfluss von Silberoxyd. Wenn die Lösung des Broms durch einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird, so trennt sich die eine Hälfte des Broms als Bromsilber; das klare Filtrat mit Ammoniak vermischt liefert die zweite Hälfte des Broms in der Form eines dichten Niederschlages. Nichtsdestoweniger unterscheidet sich die Reaction von der in der Phosphorreihe beobachteten. Das Bromäthylphosphoniumbromid wird, wie in einem früheren Theile der Untersuchungen über die Phosphorbasen bewiesen worden ist, fast immer in einen Oxäthylkörper umgewandelt; seine Umwandlung in eine Vinylverbindung findet nur ganz ausnahmweise statt. Das Bromäthylarsoniumbromid auf der anderen Seite liefert in der Regel den Vinylkörper der Reihe, und die Bildung einer Oxäthylverbindung findet nur unter besonderen Bedingungen statt und in Wirklichkeit so selten, dass immer einiger Zweifel bleibt in Betreff der Existenz dieses Gliedes der Reihe.

Das Bromäthylarsoniumbromid, mit einem Ueberschuss von Silberoxyd behandelt, liefert eine stark alkalische Flüssigkeit, deren Natur durch die Analyse des entsprechenden Platinsalzes bestimmt wurde. In Chlorid umgewandelt und mit Zweifach-Chlorplatin gefällt, lieferte diese Lösung schöne etwas lösliche Oktaëder, welche enthielten:

$$C_{16}H_{13}AsPtCl_3 = [(C_4H_3)(C_4H_5)_3As]Cl, PtCl_2.$$

Die Analyse dieses Salzes zeigt, dass die Verwandlung der bromäthylirten Verbindungen nach folgender Gleichung erfolgt:

$$[(C_4H_4Br)(C_4H_5)_3As]Br + \dot{A}g_2 =$$
$$\left.\begin{matrix}[(C_4H_3)(C_4H_5)_3As]\\ H\end{matrix}\right\}O_2 + 2AgBr.$$

Der Gedanke ergab sich von selbst, dass die Vinylverbindung, die man bei dieser Reaction erhält, ein secundäres Product sein möchte, resultirend aus der Zersetzung einer Oxäthylverbindung von begrenzter Stabilität, die im ersten Stadium gebildet wird.

$$\left.\begin{matrix}[(C_4H_5O_2)(C_4H_5)_3As]\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}[C_4H_3)(C_4H_5)_3As]\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

In der Absicht nun, diese Zersetzung zu vermeiden, wurde bei einer der Operationen die Digestion bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Das Resultat zeigte jedoch, dass selbst in diesem Fall die Vinylverbindung erhalten wurde. Nichtsdestoweniger scheint der Oxäthylkörper zu existiren; denn unter Bedingungen, die zur Zeit nicht genau genug beobachtet worden waren, lieferte die Wirkung des Silberoxyds auf das Bromäthyltriäthylarsoniumbromid ein oktaëdrisches Platinsalz, welches bei der Analyse genau die Platinprocente der Oxäthylverbindung lieferte.

Diarsonium-Reihe.

Aethylenhexäthyldiarsoniumdibromid.

Das Bromid oder Chlorid der Bromäthylarsoniumverbindung wird durch Triäthylarsin bei 100° C. nur langsam angegriffen. Die Digestion während zweier Tage bei dieser Temperatur brachte nur eine geringe Einwirkung hervor; bei 150° ist die Reaction in 2 Stunden fertig. Die Erscheinungen, um daran zu erinnern, stellten sich der Reihe nach als die wiederholentlich bei der Diphosphoniumreihe beobachteten dar. Das Dibromid

$$C_{28}H_{34}As_2Br_2 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)(C_4H_5)_3As\\(C_4H_5)_3As\end{matrix}\right\}Br_2.$$

lieferte, von seinem Brom befreit, die kräftig alkalisch reagirende Basis:

$$C_{28}H_{36}As_2Br_2 = \left.\begin{matrix}[(C_4H_4)(C_4H_5)_6As_2]\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Mit Säuren behandelt erzeugt diese Basis eine Reihe schöner Salze, unter denen das Dijodid der Erwähnung werth ist; es gleicht an Schönheit der corrpondirenden Diphosphoniumverbindung.

Ich habe die Zusammensetzung der Verbindungen dieser Reihe durch die Analyse des Platin- und Goldsalzes bestimmt.

Platinsalz. Blassgelbes, krystallinisches Präcipitat, ähnlich der Diphosphoniumverbindung, schwerlöslich in Wasser

löslich in kochender concentrirter Salzsäure, aus welcher es beim Erkalten krystallisirt. Es enthält:

$$C_{28}H_{34}As_2Pt_2Cl_6 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)(C_4H_5)_3As\\(C_4H_5)_3As\end{matrix}\right\}Cl_2, 2.PtCl_2.$$

Goldsalz. Das Dichlorid, welches man nach der Abscheidung des Platins durch Schwefelwasserstoff aus der vorigen Analyse erhält, wurde durch Goldchlorid gefällt; gelbes, wenig krystallinisches Präcipitat, löslich in Salzsäure, aus der es in goldfarbenen Tafeln krystallisirt. Die Formel dieses Salzes ist:

$$C_{28}H_{34}As_2Au_2Cl_8 = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)(C_4H_5)_3As\\(C_4H_5)_3As\end{matrix}\right\}Cl_2, 2.AuCl_3.$$

Arsammonium-Reihe.

Das Bromäthyltriäthylarsoniumbromid ist, wie man erwarten konnte, fähig, Ammoniak und Monamine zu fixiren, und giebt so Veranlassung zur Bildung einer Gruppe von Verbindungen, die nicht weniger zahlreich sind, als die Körper, die in der Phosphorreihe erwähnt sind. Ich habe mich damit begnügt, die Wirkung des Ammoniaks auf das Bromid zu studiren.

Aethylentriäthylarsammoniumdibromid.

Die Reaction ist in 2 Stunden bei 100° beendigt. Das Product enthält das Dibromid:

$$C_{16}H_{22}AsNBr_2 = \left.\begin{matrix}[(C_4H_4)(C_4H_5)_3As]\\NH_3\end{matrix}\right\}Br_2.$$

Dieses Salz wird durch Silberoxyd in die starke Basis

$$C_{16}H_{24}AsNO_2 = \left.\begin{matrix}[(C_4H_4)(C_4H_5)_3H_3AsN]''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

umgewandelt, deren Zusammensetzung durch die Analyse des Platin- und Goldsalzes bestimmt wurde.

Platinsalz. Nadeln, schwerlöslich in siedendem Wasser, löslich in concentrirter Salzsäure, aus der wohlgeformte Krystalle erhalten werden von der Zusammensetzung:

$$C_{16}H_{22}NPt_2Cl_6 = \left.\begin{matrix}[(C_4H_4)(C_4H_5)3As]\\NH_3\end{matrix}\right\}Cl_2, 2.PtCl_2.$$

Goldsalz. Gelbes Salz, niedergeschlagen aus dem Dichlorid, welches man bei der vorigen Platinbestimmung ge-

winnt, durch Hinzufügen von Dreifach-Chlorgold, löslich in gelben Tafeln von der Zusammensetzung:

$$C_{16}H_{22}AsNAu_2Cl_8 = [(C_4H_4)(C_4H_5)_3H_3AsN]''Cl_2, 2AuCl_3.$$

Ich habe auch noch einige Versuche über die Wirkung des Aethylendibromid auf Triäthylstibin angestellt. Die Reaction ist langsam und erfordert lange fortgesetzte Digestion bei Temperaturen, die höher sind, als die des siedenden Wassers. Die Röhren enthielten ohne Ausnahme viel Gas, und das Product der Reaction erwies sich als ein zusammengesetztes Gemisch mehrerer Verdindungen, von denen viele secundäre waren, die mich in keinem Falle zu einer genaueren Prüfung des Processes veranlassten. Ich unterlasse es, die wenigen Platin- und Chlorbestimmungen, welche gemacht wurden, anzugeben, weil sie eine einfache Erklärung nicht zulassen.

XLVIII.

Beiträge zur Geschichte der Monamine. Trennung der Aethylbasen.

Von

H. W. Hofmann.

(Phil. Mag. (4.) XXII. No. 149. p. 477.)

Die Darstellung der Aethylbasen durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Jodäthyl bietet eine Schwierigkeit dar, die sich von der allgemeinen Anwendbarkeit dieser sonst so bequemen Methode sehr unterscheidet. Diese Schwierigkeit beruht auf der gleichzeitigen Bildung aller 4 Aethylbasen. Die Gleichungen:

$$NH_3 + C_4H_5J = [(C_4H_5)NH_3]J$$
$$C_4H_5NH_2 + C_4H_5J = [(C_4H_5)_2NH_2]J$$
$$(C_4H_5)2NH + C_4H_5J = [(C_4H_5)_3NH]J$$
$$(C_4H_5)_3N + C_4H_5J = [(C_4H_5)_4N]J$$

sind eine ideale Darstellung der 4 verschiedenen Phasen, durch welche das Ammoniak während seiner Umbildung in Tetrathylammoniumjodid durchgeht. In der Praxis findet man es unmöglich, diese Umwandlung in allen den verschiedenen Abschnitten, wie sie durch diese Gleichungen angezeigt werden, auszuführen. Das erste Substitutionsproduct, wie es durch die Gegenwart des Agens der Substitution erzeugt, wird unmittelbar wieder angegriffen, indem das zweite Product gebildet wird, welches seinerseits in die 3. ja sogar 4. Verbindung umgeändert werden kann. Die folgenden Gleichungen stellen vielleicht das Endresultat der mehreren Wandlungen, welche bei der Wirkung des Ammoniaks auf Aethyljodid gebildet werden, correcter dar:

$$NH_3 + C_4H_5J = [(C_4H_5)NH_3]J.$$
$$2.NH_3 + 2.C_4H_5J = [(C_4H_5)_2NH_2]J + (NH_4)J.$$
$$3.NH_3 + 3.C_4H_5J = [(C_4H_5)_3NH]J + 2(NH_4)J.$$
$$4.NH_3 + 4.C_4H_5J = [(C_4H_5)_4N]J + 3(NH_4)J.$$

Die Mischung der Jodide liefert, wenn sie der Wirkung von Kali unterworfen wird, Ammoniak, Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin, indem das Hydrat von Teträthylammonium in Aethylen, Triäthylamin und Wasser zerfällt. Die Trennung der drei Aethylammoniakverbindungen bietet ungewöhnliche Schwierigkeiten dar. Da die Unterschiede zwischen ihren Siedepunkten ziemlich beträchtlich sind:

Aethylamin-Siedepunkt	18°,
Diäthylamin-Siedepunkt	57,5°,
Triäthylamin-Siedepunkt	94°,

dachte ich, dass sie leicht durch Destillation getrennt werden könnten. Indessen thaten Versuche, die mit sehr grossen Mengen ausgeführt wurden, dar, dass sogar nach zehn fractionirten Destillationen die Basen weit entfernt waren, rein zu sein.

Nach vielen erfolglosen Versuchen fand ich ein einfaches und gutes Verfahren, nach welchem die drei Aethylbasen leicht und vollkommen getrennt werden konnten. Diess Verfahren besteht darin, dass man die wasserfreie Mischung der 3 Basen der Wirkung des wasserfreien oxalsauren Aethyloxyds aussetzt. Bei dieser Behandlung wird

Aethylamin in Diäthyloxamid umgewandelt, einen schönen krystallinischen, sehr schwer in Wasser löslichen Körper, Diäthylamin geht in ätheroxaminsaures Aethyloxyd über, eine Flüssigkeit, die bei sehr hoher Temperatur siedet, während Triäthylamin durch oxalsaures Aethyloxyd nicht angegriffen wird.

Bei der Wirkung des oxalsauren Aethers auf Aethylamin können zwei Substanzen gebildet werden, nämlich äthyloxaminsaures Aethyloxyd und Diäthyloxamid.

$$\left.\begin{matrix}(C_4O_4)\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}[(C_4O_4)(C_4H_5)HN]\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Oxalsaures Aethyloxyd. Aethylamin. Aethyloxaminsaures Aethyloxyd. Alkohol.

$$\left.\begin{matrix}(C_4O_4)''\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left[\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right] = \left.\begin{matrix}(C_4O_4)\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2.\left[\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2\right].$$

i. e. Diätyloxamid.

In Wirklichkeit scheint es, dass nur die zweite dieser Verbindungen gebildet wird.

Bei der Einwirkung von Aethyloxalat auf Diäthylamin, können zwei ähnliche Phasen unterschieden werden, die fähig sind hervorzubringen respective diäthyloxaminsaures Aethyloxyd $= \left.\begin{matrix}[(C_4O_4)''(C_4H_5)_2N]\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ und Teträthyloxamid $= \left.\begin{matrix}(C_4O_4)''\\(C_4H_5)_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$.

In Wirklichkeit wird nur die erste dieser zwei Verbindungen erzeugt.

Die Wirkung des oxalsauren Aethyloxyds auf Triäthylamin könnte die Bildung eines secundären Oxalats von Teträthylammonium bewirkt haben.

$$\left.\begin{matrix}(C_4O_4)''\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left[\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N\right] = \left.\begin{matrix}(C_4O_4)''\\[(C_4H_5)_4N]_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Unter den Umständen, unter denen ich arbeitete, gehen die beiden Substanzen keine Verbindung ein.

Das Product der Einwirkung von oxalsaurem Aethyloxyd auf die Mischung der Aethylbasen liefert, wenn man

im Wasserbade destillirt, *Triäthylamin*, frei von Aethylamin und Diäthylamin.

Das, was in der Retorte übrig bleibt, erstarrt beim Erkalten zu einer fasrigen Masse von Diäthyloxamidkrystallen, welche mit einer öligen Flüssigkeit durchtränkt sind. Man lässt sie, nachdem sie von dem Oel befreit sind, aus kochendem Wasser herauskrystallisiren. Mit Kali destillirt liefern diese Krystalle *Aethylamin*, frei von Diäthylamin und Triäthylamin.

Die ölige Flüssigkeit wird auf 0° erkältet, falls noch einige Krystalle darin enthalten sind; hierauf wird sie der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt steigt schnell auf 260°. Was bei dieser Temperatur überdestillirt ist reines biäthyloxaminsaures Aethyloxyd, aus welchem durch Destillation mit Kali *Diäthylamin* frei von Aethylamin und Triäthylamin gewonnen werden kann.

XLIX.

Ueber die Guajakharzsäure und das Pyroguajacin *).

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien.)

Der 112. Band p. 182 der Annalen der Chemie enthält eine vorläufige Notiz über einen neuen krystallisirbaren Bestandtheil des Guajakharzes, dessen weitere Untersuchung der Verf. mit Dr. v. Gilm ausgeführt hat. Das Verfahren zur Darstellung des krystallisirbaren Körpers ist folgendes: Ein Pfund Harz wird in so viel Alkohol gelöst, dass die

*) Vergl. dies. Journ. LXXV, 1.

Lösung die Consistenz eines dünnen Syrups hat. Zur colirten Lösung wird die concentrirte warme Lösung von ½ Pd. Aetzkali in Weingeist allmählich unter Umschütteln zugesetzt. Das Ganze bleibt 24 Stunden stehen, dann wird der enstandene Brei in starke Leinwand geschlagen und ausgepresst, der feuchte Presskuchen wird mit Alkohol gewaschen, bis dieser nur noch schwach gefärbt abläuft. Nach dem Abpressen wird die Masse zerrieben, mit Wasser angerührt, in einer Schale erhitzt auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Salz kreideweiss ist und das Wasser farblos abläuft. Dieses Kalisalz in kaltem Alkohol und Wasser gleich schwerlöslich erhält man krystallinisch, wenn man es in viel verdünnten Alkohol in der Siedehitze löst. Durch Umkrystallisiren erhält man es in weissen perlglänzenden Krystallen. Aus einer Auflösung dieses Salzes in heissem Wasser scheidet man die Säure mit Salzsäure ab. Sie erscheint nach der Abscheidung schwach rehfarbig, weich und klebend. Sie wird mit Wasser gewaschen in Alkohol gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach und nach krystallisirt sie vollständig in schuppigen perlglänzenden Krystallen von schwachem Vanillegeruch.

Eine andere gute Methode, die noch leichter, wenn auch etwas weniger reichlich, ein reines Product liefert, besteht darin, dass man das gepulverte Harz mit der Hälfte seines Gewichts zu Milch gelöschtem Kalk eine halbe Stunde lang kocht, dann das Flüssige abseiht, den Rückstand trocknet und in einem Verdrängungsapparat mit heissem Alkohol auszieht.

Von der lichtgelben Tinctur (die an der Luft leicht grün wird und desshalb am besten in mit Kohlensäure gefüllten Gefässen weiter behandelt wird) zieht man den Alkohol ab, und löst den Rückstand in warmer Natronlauge von 1,3 spec. Gew.

Beim Abkühlen erhält man einen Brei des Natronsalzes, welches zwischen Leinwand in einer Presse trocken gepresst wird, es wird dann zerrieben, unter Zusatz von Natronlauge aus Wasser umkrystallisirt und das gereinigte Salz mit Salzsäure zersetzt.

Die weitere Reinigung der Harzsäure kann man verschieden ausführen.

Alkokol löst sie sehr leicht, und die Lösung krystallisirt desshalb langsam. Die Krystalle bleiben warzig, klein und sind von der Mutterlauge schwer ganz zu befreien.

Schöner erhält man sie aus concentrirter Essigsäure, in der sie sich beim Erwärmen auch mit Leichtigkeit löst.

Nach kurzer Zeit bilden sich in solcher Lösung strahlig kuglige Krystallansätze und weiterhin erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Haufwerk concentrisch gruppirter Nadeln, die nicht weich, wie die aus Alkohol erhaltenen schuppigen Krystalle, sondern spröde sind.

Sie wurden auf feiner Leinwand von der Mutterlauge befreit, zuerst mit starker dann schwächerer Essigsäure, endlich mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction gewaschen, waren farblos aber auch geruchlos, während die aus Alkohol krystallisirten leicht einen schwachen Vanillegeruch behalten.

Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung der Harzsäure mit Wasser, so dass die Flüssigkeit nur milchig wird und nicht schon Harzklümpchen ausscheidet, so verwandelt sich diese Trübung über Nacht in schöne, glänzende, dünne Blättchen.

In derselben Weise krystallisirt eine mit Wasser sehr verdünnte alkoholische Lösung der Kali- oder Natronsalze, die mit Salzsäure bis zur milchigen Trübung versetzt wurde.

Am besten eignet sich zur Reinigung immer das weiter unten beschriebene Natronsalz, welches man durch wiederholtes Umkrystallisiren blendend weiss erhalten kann.

Als äussere Anhaltepunkte der Reinheit der Säure muss man verlangen, dass sie an der Luft liegend sich nicht verändert und grünlich wird, dass sie in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Eisenchloridlösung versetzt, durchaus keine blaue, sondern eine grasgrüne Färbung zeigt, dass die alkoholische Lösung mit Chlorwasser versetzt, sich nicht bläut oder grünt, und dass die mit Wasser zu einer Milch verdünnte Lösung auf Zusatz einiger Tropfen rother Salpetersäure nicht gebläut wird.

Die Krystalle der Guajakharzsäure schmelzen zwischen 75 bis 80° C. und erstarren unmittelbar nach dem Schmelzen wieder krystallinisch. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt bleibt die Masse harzartig. Auf Platin verbrennen sie mit leuchtender Flamme ohne Rückstand.

Die Analysen mussten immer in einem andauernden Strome Sauerstoff beendigt werden, sonst waren die Resultate im Kohlenstoffe ungenau.

I. 0,2760 Grm. Substanz gaben 0,7330 Grm. Kohlensäure und 0,1941 Grm. Wasser.

II. 0,2356 Grm. Substanz gaben 0,6245 Grm. Kohlensäure und 0,1667 Grm. Wasser.

III. 0,2307 Grm. Substanz gaben 0,6150 Grm. Kohlensäure und 0,1620 Grm. Wasser.

IV. 0,2263 Grm. Substanz gaben 0,6043 Grm. Kohlensäure und 0,1620 Grm. Wasser.

V. 0,2261 Grm. Substanz gaben 0,6023 Grm. Kohlensäure und 0,1647 Grm. Wasser.

VI. 0,2392 Grm. Substanz gaben 0,6331 Grm. Kohlensäure und 0,1727 Grm. Wasser.

VII. 0,2482 Grm. Substanz gaben 0,6642 Grm. Kohlensäure und 0,1750 Grm. Wasser.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	72,43	72,29	72,70	72,50	72,65	72,15	72,98
H	7,81	7,86	7,80	7,95	8,09	8,01	7,83*)

Diese Zahlen lassen mehrere Formeln zu, von denen C_{20}, H_{26}, O_4 am besten auch der Zusammensetzung der untersuchten Salze entspricht, dieselbe verlangt:

C_{20}	240	72,72
H_{26}	26	7,87
O_4	64	19,41
	330	100,90

*) Von den vielen Verbrennungen, die gemacht wurden, halten wir die mit den höchsten Kohlenstoffgehalten für die richtigsten, die übrigen differiren von diesen um ½—1 p.C. Der Wasserstoff ist ziemlich derselbe.

Die Substanzen waren von verschiedenen Bereitungen, und es zeigte sich auch, dass solche, die mit Eisenchlorid sich mehr bläuen als grünen, etwas kohlenstoffärmer sind. Sie wurden vor der Analyse geschmolzen oder in einem bis in die Nähe ihres Schmelzpunktes erwämten Luftstrome getrocknet.

Guajakharzsaure Salze.

Die Säure verbindet sich in zwei Verhältnissen mit den Basen, und giebt neutrale und saure Salze.

Für die Analyse brauchbar sind vornehmlich die der Alkalien, die wenigstens krystallisirt zu erhalten sind. Die der alkalischen Erden und Metalloxyde sind amorphe Niederschläge.

Es sind aber selbst die krystallisirten Alkaliverbindungen nicht ganz leicht rein zu erhalten, denn sie sind sehr zersetzlich, und die krystallisirte Form, ihre Weisse und äussere scheinbare Reinheit bürgen nicht immer dafür, dass man es nicht mit Gemischen beider Arten von Salzen zu thun hat.

Bei aller Sorgfalt, die auf die Darstellung und Reinigung verwendet wurde, waren darum kleine Differenzen in den Analysen nicht hintanzuhalten.

Die neutralen Salze sind von gleichbleibender Zusammensetzung nur bei einem Ueberschuss freien Alkalis zu erhalten. Sie zersetzen sich schon beim Erhitzen ihrer Lösung und liefern beim Kochen saure Salze.

Die Lösung der sauren Salze zersetzt sich beim Sieden weiter, und setzt dann Gemische von saurem Salz mit freier Säure ab, die oft noch ein krystallinisches Aeussere besitzen.

Alle untersuchten Salze enthalten Wasser, welches sie erst durch anhaltendes Trocknen in einem Luftstrom bei je nach der Art des Salzes verschieden hohen Temperaturen (120—150°) völlig verlieren.

Neutrales Kalisalz.

Es fällt auf Zusatz einer alkoholischen Kalilösung zu einer alkoholischen Lösung der Säure als copiöser undeutlich krystallinischer Niederschlag, den man schnell auf einem Filter mit kaltem starken Alkohol wäscht und presst.

Wässrige Kalilösung, wenn sie nicht zu concentrirt, löst die Säure in der Hitze auf, und nach dem Abkühlen fällt das Salz in feinen Krystallen heraus, die unter dem Mikroskope drusig gruppirte Schüppchen darstellen.

Aus ganz concentrirter Kalilauge und der Säure entsteht ein Brei der Kaliverbindung, die, wenn man erwärmt und Weingeist bis zur klaren Lösung hinzufügt, nach dem Erkalten in feinen Schuppen oder Blättchen erhalten wird.

a) Bei 100° getrocknet:

I. 0,2275 Grm. Substanz gaben 0,4535 Grm. Kohlensäure und 0,1341 Grm. Wasser.

II. 0,2768 Grm. Substanz gaben 0,5560 Grm. Kohlensäure und 0,1580 Grm. Wasser.

III. 0,3142 Grm. Substanz gaben 0,1212 Grm. schwefelsaures Kali.

$C_{20}H_{24}K_2O_4 + 2H_2O$			I.	II.	III.
C_{20}	240	54,30	54,36	54,78	—
H_{28}	28	6,33	6,54	6,34	—
K_2	78	17,66	—	—	17,28
O_6	96	21,71	—	—	—
	442	100,00			

I. 0,333 Grm. dieses Salzes verlor bei 140° 0,0272 Grm. Wasser.

II. 0,290 Grm. wasserfreies Salz gab 0,1235 schwefelsaures Kali.

Der Krystallwassergehalt berechnet sich zu 8,14 p.C.
gefunden 8,16 „

Der Kaligehalt des trocknen Salzes ist berechnet . . . . 23,15 „
gefunden 23,00 „

b) Ein Salz von anderer Bereitung ergab nach dem Trocknen bei 100°:

0,2823 Grm. Suhstanz gaben 0,5417 Grm. Kohlensäure und 0,1590 Grm. Wasser.

0,2946 Grm. Substanz gaben 0,1090 Grm. schwefelsaures Kali.

$C_{20}H_{24}K_2O_4 + 3H_2O$			Gefunden.
C_{20}	240	52,17	52,33
H_{30}	30	6,52	6,26
K_2	78	16,99	16,58
O_7	112	24,32	—
	460	100,00	

0,400 Grm. Substanz, bei 140° getrocknet, gaben 0,165 Grm. schwefelsaures Kali.

Berechneter Kaligehalt = 23,15
gefunden = 22,30

Bei der trockenen Destillation liefert das Kalisalz eine grosse Menge schwerer, weisser, uncondensirbarer Dämpfe, etwas Wasser und eine kleine Menge eines brenzlichen Oels.

Saures Kalisalz.

Erhält man eine Lösung des neutralen Salzes in verdünntem Alkohol einige Zeit im Sieden, so bildet sich nach dem Abkühlen eine krümlich pulvrige Krystallisation des sauren Salzes, das auf einem Filter mit kaltem Alkohol gewaschen wird.

Das Salz lässt sich auch erhalten durch Vermischen einer Lösung der Säure in schwachem Weingeist mit einer Lösung von kohlensaurem Kali. Der entstandene Niederschlag wird mit der Flüssigkeit erhitzt, und so lange verdünnter Alkohol zugesetzt, bis das Ganze klar gelöst ist.

Beim Abkühlen fällt die Verbindung als ein undeutlich krystallinischer Niederschlag heraus, der mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Papier abgepresst wird.

0,3212 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,7234 Grm. Kohlensäure und 0,2082 Grm. Wasser.

0,4189 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,0920 Grm. schwefelsaures Kali.

$C_{20}H_{25}KO_4 + H_2O$			
C_{20}	240	62,17	61,42
H_{27}	27	6,99	7,20
K	39	10,10	9,83
O_5	80	20,74	
	386	100,00	

Dasselbe Salz bei 120° getrocknet, verlor 0,010 Grm. Wasser.

Berechneter Wassergehalt 4,66
gefunden 4,80

Das neutrale Kalisalz zersetzt sich bei längerem Kochen seiner Lösung in wässrigem Weingeist. Es scheidet dann in der Kälte einen pulvrigen, mitunter krystallinischen Niederschlag aus, der je nach der Dauer des Kochens und je nach dem Alkoholgehalt der Flüssigkeit einen sehr wechselnden, bis zu 8 p.C. verminderten Kaligehalt zeigen

kann, und ein Gemisch ist von wenig freier Säure und viel neutralem Salze. In der Lösung befindet sich freies Alkali.

Neutrales Natronsalz.

Eine weingeistige Lösung der Säure wird von einer alkoholischen Natronlösung sofort reichlich gefällt. Setzt man noch etwas überschüssiges Natron hinzu, erhitzt das Ganze und fügt nun so viel Wasser zu, bis eine klare Lösung entsteht, so erfüllt sich diese nach dem Filtriren bald mit schönen glänzenden Krystallblättchen des neutralen Natronsalzes.

Die anderen beim entsprechenden Kalisalz angegebenen Verfahrungsweisen liefern das Salz gleichfalls.

Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist muss immer etwas überschüssiges Natron zugegen sein, sonst erhält man vornehmlich saures Salz.

I. 0,2455 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,5222 Grm. Kohlensäure und 0,1507 Grm. Wasser.

II. 0,2210 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,4705 Grm. Kohlensäure und 0,1365 Grm. Wasser.

III. 0,2040 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,0725 Grm. schwefelsaures Natron.

IV. 0,3180 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,1125 Grm. schwefelsaures Natron.

$C_{20}H_{24}Na_2O_4 + 2H_2O$			I.	II.	III.	IV.
C_{20}	240	58,29	58,01	58,06	—	—
H_{28}	28	6,83	6,82	6,86	—	—
Na_2	46	11,22	—	—	11,50	11,45
O_6	96	23,66	—	—	—	—
	410	100,00				

Nach dem Trocknen bei 120° gaben:

0,2455 Substanz 0,0925 Grm. schwefelsaures Natron.

0,2133 Substanz 0,0820 Grm. schwefelsaures Natron.

Natriumgehalt des wasserfreien Salzes berechnet 12,30

gefunden 12,25—12,45

Saures Natronsalz.

Das trockne neutrale Natronsalz löst sich in einem Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Weingeist in der Siedhitze vollständig auf. Aus der erkaltenden Flüssigkeit fallen schöne, kleine, glänzende Krystallblättchen des sauren Salzes, während die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt.

0,2328 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,5550 Crm. Kohlensäure und 0,1590 Grm. Wasser.

0,3110 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,0590 Grm. schwefelsaures Natron.

$C_{20}H_{25}NaO_4 + H_2O$			
C_{20}	240	64,86	65,01
H_{27}	27	7,29	7,58
Na	23	6,21	6,14
O_5	80	21,64	—
	370	100,00	

0,2844 Grm. bei 120° getrocknet verloren 0,0114 Grm. Wasser,
berechneter Wassergehalt 4,86 „ „
gefundener „ 4,01 „ „

0,2914 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,7256 Grm. Kohlensäure und 0,2000 Grm. Wasser.

0,3060 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,0604 Grm. schwefelsaures Natron.

$C_{20}H_{25}NaO_4$			Gefunden.
C_{20}	240	68,18	67,91
H_{25}	25	7,10	7,62
Na	23	6,53	6,39
O_4	64	18,19	—
	352	100,00	

Die Verbindungen der Harzsäure mit den alkalischen Erden sind kreideweisse amorphe Pulver.

Die Barytverbindung, aus dem neutralen Kalisalz durch Fällung mit Chlorbaryum erhalten, gab bei 160° getrocknet 32,61 p.C. Baryt, für $C_{20}H_{24}Ba_2O_4$ berechnet sich: 32,93 „ „

Die Verbindungen des Bleies, Kupfers, Quecksilbers und Silbers sind amorphe Niederschläge.

Die Silberverbindung wird am Lichte graubraun, beim Erwärmen schnell reducirt.

Ammoniak löst die Säure nur zum kleinen Theil. Aus einer alkalischen Lösung fällt Salmiak das Harz.

Bromguajakharzsäure.

Tröpfelt man Brom in eine Lösung der Guajakharzsäure in Schwefelkohlenstoff, so wird die Flüssigkeit zuerst karminroth, dann bei weiterem Zusatze bläulich violett, endlich braun. In diesem Zeitpunkte wurde der Zusatz unterbrochen und die Bromwasserstoff in grosser Menge abdunstende Flüssigkeit auf dem Wasserbade abgeraucht.

Der krystallinische Rückstand wurde zerrieben und auf einem Filter mit kaltem Weingeist gewaschen, solange derselbe noch gefärbt ablief. Die weiss gewaschene Masse wurde dann in siedendem Alkohol gelöst. — Sie löst sich langsam, bedarf grosser Alkoholmengen und fällt beim Erkalten schnell wieder heraus.

Das gereinigte Product stellt lockere, glänzende, kurze, farblose Nädelchen dar.

I. 0,2950 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,4040 Grm. Kohlensäure und 0,1000 Grm. Wasser.

II. 0,3003 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,4128 Grm. Kohlensäure und 0,1010 Grm. Wasser.

III. 0,2096 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,2473 Grm. Bromsilber.

IV. 0,2594 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,3018 Grm. Bromsilber.

$C_{20}H_{22}Br_4O_4$			I.	II.	III.	IV.
C_{20}	240	37,15	37,32	37,41	—	—
H_{22}	22	3,40	3,76	3,76	—	—
Br_4	320	49,39	—	—	49,09	49,60
O_4	64	10,06	—	—	—	—
	646	100,00				

Die Einwirkung des Chlors auf eine Lösung der Harzsäure in Schwefelkohlenstoff verläuft ähnlich, allein das Product ist viel schwieriger zu reinigen.

Die Flüssigkeit färbt sich röthlich, dann braun, endlich gelbroth, es entweicht Salzsäure in Strömen und die Reaction scheint zu Ende, wenn freies Chlor den Kolben erfüllt.

Nach dem Verdunsten hinterbleibt eine klebrige, harzige, paradiesäpfelrothe Masse, die sich ganz leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure löst. Es gelang nicht, daraus eine reine krystallisirte Substanz abzuscheiden.

Schwefelsäure löst die Harzsäure mit purpurrother Farbe, und verwandelt sie bei längerer Einwirkung in eine dunkelrothe Harzmasse.

Salpetersäure wirkt heftig ein, das Hauptproduct ist ein gelbes, in der Kälte sprödes Harz.

Aetzalkalien liessen auch bei andauernder Einwirkung wässriger Lösungen in der Hitze die Säure ziemlich unverändert.

Phosphorsuperchlorid greift eine Lösung derselben in Schwefelkohlenstoff unter Salzsäureentwicklung an. Allmählich scheidet sich aus derselben eine weiche kautschukähnliche Masse aus, die völlig amorph, den Lösungsmitteln sehr wenig zugänglich ist, und der Reinigung grosse Schwierigkeiten bot.

Pyroguajacin.

Die Guajakharzsäure steht in naher Beziehung zum Pyroguajacin. Wenn man sie in einer Retorte der trockenen Destillation unterwirft, so erhält man ein gelbes, dickliches, öliges Destillat, welches in der Vorlage und manchmal schon im Retortenhals krystallinisch erstarrt.

Die Krystalle sind Pyroguajacin. Sie sind durchtränkt mit einem Oele von brenzlichem Geruch des rohen Guajakols. Guajol wird dabei nicht gebildet.

Es kömmt übrigens viel auf die Art des Destillirens an, wie der Process verläuft. Jagt man die Masse bei raschem Feuer schnell über, so ist das Destillat nach dem Auskühlen eine weiche, bernsteingelbe klebrige Masse, die zum grossen Theil aus unveränderter Säure besteht. Sie verwandelt sich, mit Natronlauge erwärmt, schnell in das krystallinische Natronsalz.

Ausserdem hat sich eine kleine Menge jenes Körpers gebildet, der die Ursache ist, dass Guajacol mit Alkalien an der Luft so schnell braun wird.

Destillirt man die Säure recht langsam, so ist das Destillationsproduct der Hauptmenge nach Guajacol, aus welchem in der Kälte Pyroguajacin krystallisirt.

Pyroguajacin, mit den öligen Producten stehen gelassen, verschwand nach einigen Wochen völlig.

Mit dem Pyroguajacin wurden, so weit das beschränkte Material reichte, noch einige Versuche angestellt.

Da sich zeigte, dass es mit den Alkalien krystallisirte Verbindungen eingeht, war es mir möglich, die für dasselbe vorgeschlagene Formel $C_{19}H_{22}O_3$ weiter zu prüfen*).

Pyroguajacin löst sich in kochender Aetzkalilösung auf, und die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Brei farbloser, haarförmiger, atlasglänzender Krystalle. Sie wurden abgepresst und in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten fiel das Salz in schönen zarten Prismen heraus. Diese enthalten, über Schwefelsäure getrocknet, noch Wasser, welches sie bei 100° verlieren. Es ist eine Eigenthümlichkeit der Pyroguajacin-Verbindungen, sich beim Erwärmen bis 100° grünlich, weiterhin schmutzig blaugrün zu färben.

Beim wiederholten Umkrystallisiren werden sie zersetzt und immer ärmer an Base. Ueber Schwefelsäure getrocknete Substanz gab:

0,1994 Grm. — 0,4567 Grm. Kohlens. und 0,1173 Grm. Wasser.

0,1965 Grm. — 0,0447 Grm. schwefelsaures Kali.

$$C_{19}H_{21}KO_3 + 1\tfrac{1}{2}H_2O$$ **)

	Berechnet.	
C	62,81	62,46
H	6,61	6,55
O	12,94	12,14

0,2030 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0520 Grm. schwefelsaures Kali.

K	berechnet	13,98
„	gefunden	13,89

*) Vergleiche Ann. d. Ch. Bd. 106, S. 339. — Sitzungsberichte der kais. Akad. XXX, S. 81.

**) Die Pyroguajacinsalze entlassen schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Krystallwasser; der Gehalt desselben ist wahrscheinlich grösser als $1\tfrac{1}{2}$ Aeq.

Pyroguajacin-Natron, so bereitet wie die Kaliverbindung, stellt irisirende Blättchen dar. Es wird schon bei mässigem Erwärmen an der Luft grün.

0,2010 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,4885 Kohlensäure und 0,1190 Wasser.

0,2150 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,0455 schwefelsaures Natron.

Diese Zahlen entsprechen annähernd der Formel:

$$C_{19}H_{21}NaO_3 + H_2O; \text{ genauer } 2.C_{19}H_{21}NaO_3 + 2\tfrac{1}{2}H_2O.$$

	Berechnet.	Gefunden.
C	66,27	66,27
H	6,86	6,57
Na	6,72	6,85

Bei 100° getrocknet gaben:

I. 0,158 Grm. Snbstanz 0,0347 Grm. schwefelsaures Natron.

II. 0,158 Grm. Substanz 0,0348 Grm. schwefelsaures Natron.

	$C_{19}H_{21}NaO_2$ Berechnet.	I.	II.
Na	7,18	7,08	7,13

Eine Lösung von Pyrogujacin-Kali oder Natron wird auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag bräunt und schwärzt sich schnell.

Wird Pyroguajacin mit Schwefelsäure zusammengebracht, so löst es sich mit gelber Farbe auf. Erwärmt man, so verwandelt sich die Farbe in röthlich, schmutziggrün, grün, violblau, dunkelblau. Eine solche dnnkelblaue Lösung, mit Wasser versetzt, lässt ein dunkelblaues Pulver fallen; die darüber stehende Flüssigkeit ist ungefärbt.

Versetzt man die blaue Schwefelsäurelösung mit Alkohol, so löst sich ein Theil mit blauschwarzer Farbe auf, ein anderer fällt als eben solches Pulver zu Boden. Die blaue Schwefelsäurereaction entsteht auch in der Kälte, wenn man der Säure ein wenig Braunstein zusetzt. Weniger schön mit Chromsäure, am wenigsten deutlich und schnell in rothbraun übergehend, auf Zusatz von etwas rother Salpetersäure.

Von Chlorwasser wird eine alkoholische Pyroguajacinlösung beim Erwärmen schmutzigroth gefärbt.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grün.

Es könnte sein, dass die blaue Farbenreaction der Guajaktinctur, die durch schwach oxydirende Substanzen entsteht, mit den angeführten in einem Zusammenhange steht.

(Die Guajakharzsäure, wenn sie rein ist, zeigt, wie schon erwähnt, die Erscheinungen nicht, die man an einer alkoholischen Lösung von rohem Guajakharz beobachtet.)

Das Pyroguajacin könnte man mit der Benzilsäure und der Oxatolylsäure von Möller und Strecker*) in eine Reihe zu stellen versucht sein.

$$C_{14}H_{12}O_3 \text{ — Benzilsäure.}$$
$$C_{16}H_{16}O_3 \text{ — Oxatolylsäure.}$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$
$$C_{19}H_{22}O_3 \text{ — Pyroguajacin.}$$

Wenn es aber zur Charakteristik dieser Körper gehört, dass sie mit Kali erhitzt, sich in einen Kohlenwasserstoff aus der Reihe des Benzols und in Oxalsäure spalten, wie die Oxaltolylsäure, so ist die Beziehung des Pyroguajacins zur Oxatolylsäure nur eine äusserliche, denn dieses liefert bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge keine Oxalsäure.

Inzwischen wurde, als derselbe Versuch mit Benzilsäure angestellt wurde, auch keine Oxalsäure gefunden. Das abdestillirte Wasser war zwar etwas trübe und besass einen schwach aromatischen Geruch, allein es fand sich kein öliges Product darin.

Benzilsaure Salze färben sich, ähnlich den Pyroguajacinsalzen, mit Schwefelsäure blau.

Benzilsaures Silberoxyd wird schon beim Erwärmen auf 100° blau.

Es erübrigt nun noch, jenen Körper aus dem Guajakharz zu isoliren, welcher die intensiv blaue Färbung mit schwachen Oxydationsmitteln liefert.

---

*) Annalen d. Chem. CXIII, 56.

Die völlige Reindarstellung derselben hat Schwierigkeiten, die wir trotz sehr vieler mühsamer, in dieser Richtung unternommener Versuche noch nicht überwinden konnten.

L.
Notizen.

1) Vorkommen von Rubidium und Cäsium im Carnallit.

Nach Versuchen, welche in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind, enthält der Carnallit, das bekannte Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlorkalium aus dem Steinsalzlager von Stassfurt, sowohl Rubidium als Cäsium. Derselbe wird unter dem Namen „Kalisalz" ausgehalten und in den Handel gebracht; das sogenannte „Abraumsalz" besteht ebenfalls zum Theil aus Carnallit. Der Carnallit ist jedenfalls das wohlfeilste Material für die Gewinnung der beiden Alkalien. Man löst denselben in Wasser, fällt die Talkerde im Sieden durch kohlensaures Natron, filtrirt, sättigt das Filtrat mit Salzsäure, lässt den grössten Theil des Chlornatriums und Chlorkaliums auskrystallisiren, fällt die Mutterlauge in der Kälte unvollständig mit Platinchlorid, kocht den Niederschlag anhaltend mit Wasser aus, um das Kaliumdoppelsalz möglichst auszuziehen, reducirt den Rest mit Wasserstoff, fällt das Gemenge der zurückbleibenden Chlorids auf Neue mit Platinchlorid u. s. w., bis bei der Prüfung mittelst des Spectralapparats die Kalilinien verschwinden, die in dem Maasse schwächer werden, als die Cäsiumlinien neben den Rubidiumlinien deutlicher hervortreten. Erdmann.

---

2) Ueber die Bildung des Ozons auf chemischem Wege.

(Aus Nr. 191 der Neuen Frankfurter Zeitung.)

In der am 5. Juli abgehaltenen Sitzung des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. referirte Prof. Böttger über

eine angeblich neue Bereitungsweise des Ozons auf chemischem Wege und sein Verhalten zu verschiedenen Stoffen. Prof. Schönbein theile, bemerkt der Redner, in dem neuesten Hefte der Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel (dies. Journ. LXXXVI, 70) mit, dass es ihm endlich nach vieljährigem Bemühen gelungen sei, auf chemischem Wege das Ozon aus einem sogenannten Ozonid, dem übermangansauren Kali nämlich, mittelst Baryumsuperoxyd, abzuscheiden. Dieser interessanten Thatsache habe er aber bereits schon vor 2 Jahren, nämlich im Juni 1860 (laut Jahresbericht von 1859 — 60), gelegentlich der Mittheilung neuer Bereitungsweisen von übermangansauren Salzen, hier im Kreise der Mitglieder unseres physikalischen Vereins ausführlich gedacht, und ein Vierteljahr später in einer der Sectionssitzungen für Chemie auf der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Königsberg öffentlich zur Sprache gebracht. Im amtlichen im Buchhandel erschienenen Berichte der Königsberger Versammlung heisst es p. 110 wörtlich: „Eben so überraschend waren dessen neueste Beobachtungen über eine neue lange andauernde Ozonquelle, die man erhält, wenn man 2 Gewichtstheile staubtrocknes, gepulvertes, übermangansaures Kali mit 3 Gewichtstheilen Schwefelsäurehydrat überschüttet, dieses Gemisch (etwa 2 Loth) in eine 2 Liter fassende Flasche einträgt und verschliesst. Die Luft in dieser Flasche ist fortan so stark ozonisirt, dass das Ozon durch das Houzeau'sche Reagens, durch den Geruch und alle übrigen bekannten Mittel aufs Schärfste dargethan werden kann. Bei dieser Gelegenheit hob er hervor, dass die Zusammensetzung der Uebermangansäure, wie sie Mitscherlich angegeben, die allein richtige sei und die Angaben Phipson's jedenfalls auf einem Irrthum beruhen müssten. Der Vortragende erklärte ferner, dass er binnen Kurzem seine neuen zweckmässigeren Darstellungsweisen verschiedener übermangansaurer Salze der Oeffentlichkeit übergeben werde."

Der Vortragende wies ferner experimentell nach, dass es zur Entwickelung von Ozon aus einem Gemisch von Schwefelsäure und übermangansaurem Kali, des Baryumsuperoxydes gar nicht bedürfe, indem bei der in gewöhn-

licher Lufttemperatur schon von selbst erfolgenden langsamen Zersetzung des übermangansauren Kalis durch Schwefelsäurehydrat, unter Ausscheidung von Mangansuperoxyd, der entweichende Sauerstoff aufs Stärkste ozonisirt erscheine. Schliesslich erinnerte der Redner von Neuem an eine gleichfalls schon früher von ihm entdeckte merkwürdige Eigenschaft eines Gemisches von Schwefelsäure und übermangansaurem Kali, nämlich unter allen bis jetzt bekannten Stoffen — am stärksten oxydirend zu wirken! — Aether, Alkohol, sämmtliche ätherische Oele, sowie sonstige brennbare Stoffe, sieht man bei ihrer Berührung mit kaum einer Spur jenes Gemisches, augenblicklich flammend sich entzünden, ja manche Stoffe, wie z. B. Schwefelblumen, werden bei ihrer Berührung mit jenem Gemische unter explosionsartigem Geräusch momentan in Schwefelsäure verwandelt.

Am Schlusse seines Vortrags bemerkt der Redner noch, er werde nächstens über Prof. Schönbein's interessante Beobachtungen hinsichtlich neuer Bildungsweisen des salpetrigsauren Ammoniaks referiren, könne aber auch hier nicht umhin, wiederholt daran zu erinnern, dass er (Prof. Böttger) es gewesen sei, welcher zuerst bestimmt ausgesprochen und experimentell bewiesen, dass bei jedwedem Acte der Verbrennung, geschehe diess in atmosphärischer Luft — ohne Ausnahme — salpetrigsaures Ammoniak gebildet werde.

---

3) Atomgewicht des Lithiums.

Das Atomgewicht Lithiums ist einerseits von Dr. C. Diehl (Ann. d. Chem. CXXI, 93), andererseits von L. Troost (*Compt. rend. t. LIV, p.* 366) aufs Neue und zwar mit übereinstimmenden Resultaten bestimmt worden. Die früheren Bestimmungen sind, wie es scheint, mit unreinem Material ausgeführt worden. Diehl, so wie Troost wendeten Lithionverbindungen zu ihren Bestimmungen an, die sich bei der spectralanalytischen Untersuchung als vollkommen rein ergaben. Durch Zersetzung des kohlensauren Lithions erhielt Diehl im Mittel aus 4 Versuchen für das

Aequivalent des Lithiums die Zahl 7,026. Troost erhielt auf gleichem Wege die Zahl 7,01, durch Zersetzung des Chlorlithiums 7,01, während das schwefelsaure Lithion 7,06 gab. Hiernach ist das Aequivalent des Lithiums fast genau = 7,0. Diehl macht darauf aufmerksam, dass die bekannten Verhältnisse, welche man zwischen den Atomgewichtszahlen des Kaliums, Natriums und Lithiums nachweisen wollte, sich bei dem neuen Zahlenwerthe des Lithiums in auffallender Weise präcisiren:

Kalium	39,13	Stas.
Lithium	7,02	Diehl.
	46,15	
Natrium	23,07	
	23,05	Stas.

Troost bestätigt übrigens seine schon früher gemachte Beobachtung, dass das wasserfreie Lithion sowohl als das Hydrat und die reinen Salze desselben ohne Wirkung auf Platin sind. Wenn das Platin vom Lithion angegriffen wird, so muss diess nach dem Verf. einem Gehalte von Rubidium und Cäsium zugeschrieben werden.

---

4) Ueber die Analyse von Milch und Butter.

Von Alexander Müller in Stockholm.

In einer früheren Arbeit (d. Journ. LXXXII, 13) sprach ich zufolge einiger vor 2 Jahren angestellten Beobachtungen die Hoffnung aus, dass die Bestimmung des Fettgehaltes in der Milch bequemer und genauer als bisher durch Anwendung eines Gemisches von 3 Raumtheilen Aether und 1 Raumtheil Alkohol, beide wasserfrei auszuführen sei, von welchem 7 Raumtheile mit 1 Raumtheil Milch zusammengeschüttelt werden. Neuere Versuche und zahlreiche von meinem Assistenten Herrn Dr. Eisenstuck ausgeführte Milchanalysen haben die gehegten Erwartungen bestätigt. Nach Verlauf eines vollen Tages ist sämmtliches Fett in Lösung übergegangen. Man hebt einen gemessenen Theil davon ab und verdampft bei niederen Wärmegraden. Das rückständige, geschmolzene Fett giesst man, so weit mög-

lich, in ein tarirtes Bechergläschen, vereinigt mit demselben die Aetherlösung, welche man durch mehrmaliges Ausspülen des ersten Abdampfungsgefässes mit Aether erhält, verdampft abermals und wägt. Diese Ueberfüllung, resp. Wiederauflösung ist nothwendig, um die geringen Mengen erst gelöst gewesenen Milchzuckers und Caseïns zu entfernen. Bei Ueberrechnung des Fettgehaltes vom Theil auf das Ganze der Lösung hat man für eingetretene Contractionen folgende Correction anzubringen: Das Gesammtvolum von 100 Theilen Aetheralkohol und Milchwasser wird durch Contraction vermindert

bei 9 Theilen Wasser	mit 1,85 Theilen		
„ 10 „ „	„ 1,98 „		im Mittel wenig mehr als 2 Th.
„ 11 „ „	„ 2,06 „		
„ 12 „ „	„ 2,15 „		
„ 13 „ „	„ 2,27 „		

Ausführlichere Mittheilung über das Verhalten des Wassers zu Aetheralkohol wird in einem besonderen Aufsatze erfolgen.

Bei genauer Analyse der Butter macht die Bestimmung des Wassers einige Schwierigkeit. Am leichtesten geht nach meiner Erfahrung die Trocknung von statten, wenn die Butter (5—10 Grm.) in einem Bechergläschen geschmolzen und dann langsam durch ein tarirtes Filter filtrirt wird — mit schliesslicher Trocknung bei 100°. Nach Extraction mit absolutem Aether hat man Caseïn, Milchzucker und Salz auf dem Filter; die Menge des letzteren bestimmt man durch Veraschung mit Zusatz von Eisenoxyd (gewogene Menge) oder von Salpetersäure und, nach erfolgter Verbrennung, Salzsäure.

---

5) Ueber das Oel von Citrus Lumia.

Von S. de Luca.

(Compt. rend. LI, p. 258.)

Citrus Lumia kommt häufig und in zahlreichen Varietäten in Calabrien und Sicilien vor. Die Frucht ist äusser-

lich der Citrone sehr ähnlich, ist aber nicht sauer wie diese, sondern schmeckt süss und angenehm. Die Schale der Frucht riecht sehr angenehm, ähnlich dem Bergamottöl, jedoch nicht so stark wie dieses.

Das durch Auspressen der Schale erhaltene Oel hat eine sehr dunkelgelbe Farbe, beim Destilliren desselben bleibt aber der Farbstoff zurück. Die ersten Wasser enthaltenden Theile dieses Oels destilliren zwischen 130 und 180⁰; der grösste Theil geht zwischen 180 und 190⁰ über, und bei 200—220⁰ bemerkt man unter den flüchtigen Producten weisse brenzlich riechende Dämpfe, während in der Retorte ein dunkelbrauner Rückstand bleibt; diese sowohl als die ersten bei der Destillation übergehenden Theile enthalten sauerstoffhaltige Producte.

Das destillirte Oel ist vollkommen klar und farblos; der zwischen 180—190⁰ destillirende Theil hat bei 10⁰ das spec. Gew. 0,912. Bei wiederholter Destillation bleibt der Siedepunkt bei 180⁰ stationär bis beinahe alles übergegangen ist. Die folgenden Untersuchungen wurden mit dem genau bei 180⁰ gesammelten Theil des Oeles gemacht.

Dieses Oel ist leichter als Wasser, spec. Gew. bei 18⁰ gleich 0,853. Das Oel ist unlöslich in Wasser, dem es durch Schütteln sein eigenthümliches Aroma mittheilt, löst sich leicht in Alkohol und noch leichter in Schwefelkohlenstoff und Aether. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20}H_{16}$ ausgedrückt, entsprechend den folgenden Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	87,89	87,75	C_{20}	88,2
Wasserstoff	11,98	11,97	H_{16}	11,8
	99,87	99,72		100,0

Mit Alkohol und Salpetersäure gemischt nimmt das Oel Wasser auf und giebt nach längerem Einwirken eine krystallisirte Masse; warme Salpetersäure wandelt das Oel unter Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe in eine gelbliche harzige Masse um. Trocknes Chlorwasserstoffgas und ebenso concentrirte Chlorwasserstoffsäure verbinden sich mit dem Oele bei gewöhnlicher Temperatur zu flüssigen und krystallisirten Verbindungen; die krystallisirte Verbindung riecht

eigenthümlich, schmilzt bei gelindem Erwärmen und ist ein Bihydrochlorat von der Formel $C_{20}H_{16}, 2HCl$, denn sie enthält ungefähr 34 p.C. Chlor.

Das Oel lenkt die Polarisationsebene nach Rechts ab und zwar nach Buignet um 34° auf die Uebergangsfarbe bezogen. Das Mandarinöl (s. d. Journ. LXXV, p. 187) zeigt das Drehungsvermögen 111,5°.

---

6) Chloritoid von Canada.

Das talkähnliche Mineral, welches in den krystallinischen Schiefern von Leeds (Nordamerika), der Verlängerung der grünen Berge Vermonts, vorkommt, ist nach St. Hunt (Sillim. Amer. Journ. (2) XXXI, Nro. 93 p. 442) nicht Phyllit, wie man angenommen hat, sondern Chloritoid. Es findet sich in blättrigen Massen und kugeligen Aggregaten, oft das halbe Volum des Gesteins ausmachend, meist weniger reichlich. Härte = 6. Spec. Gew. = 3,513. Färbe grünlichgrauschwarz, auf Spaltungsflächen glasglänzend schwarz, Bruch körnig und mehr glänzend. Strich und Pulver grünlichgrau. Zusammensetzung:

Kieselsäure	26,30
Thonerde	37,10
Eisenoxydul	25,92
Manganoxydul	0,93
Magnesia	3,66
Wasser	6,10

Thomson's Analysen des Phyllits hält der Verf. für durchaus irrig, da die Alkalien sicherlich falsch bestimmt sind. Das Mineral in der Sammlung der Universität Quebec, welches als Phyllit aus Massachusets bezeichnet ist, unterscheidet sich in nichts von Chloritoid.

Ob der Ottrelit, den Dana mit Thomson's Phyllit zusammenwirft, mit Chloritoid identisch sei, hält der Verf. für zweifelhaft, jedenfalls aber betrachtet er Damour's spec. Gew. des Ottrelits als viel zu hoch und entweder für einen Schreib- oder Druckfehler.

---

7) Gediegen Wismuth von Bispberg.

Schon vor langer Zeit ist ein feinschuppiges Wismuthmineral von Greyers Klack (westliche Seite des Bispberger Grubenfelds) in Dalekarlien ein Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die alten schwedischen Mineralogen sahen es für gediegen Wismuth an, Berzelius aber erklärte es auf Grund einer Löthrohrprobe für eine niedrigere Schwefelungsstufe des Wismuths.

Die Seltenheit des Minerals scheint dessen nähere Untersuchung verhindert zu haben. Die Frage aber nach der Existenz eines niedrigern Schwefelwismuths, welche durch Werther's Mittheilungen (s. dies. Journ. XXVII, 65) angeregt, später sich gegen ein künstlich darstellbares Präparat jener Verbindung entschied, ist noch nicht erledigt worden rücksichtlich des natürlichen Vorkommens. Nun theilt L. Svanberg mit (*Oefvers. af Akad. Förh.* 1861, 159), dass neuerdings zwei Analysen des Minerals von Bispberg durch Cleve (I) und von Feilitzen (II) angestellt sind, welche dasselbe entschieden als ein gediegenes Wismuth ausweisen. Die Analysen ergaben

	I.	II.
Wismuth	95,16	91,15
Eisen	1,80	4,03
Schwefel	1,42	2,28
Quarz u. Unlösl.	0,23	0,34
Kupfer	Spur	Spur
	98,61	98,60

Das spec. Gew. des Minerals = 9,1, entfernt sich nicht weit von dem des gediegenen Wismuths und somit kann als sicher angenommen werden, dass bis jetzt eine niedrigere Schwefelungsstufe des Wismuths im Mineralreich nicht gefunden ist.

LI.
Ueber die chemischen Bestandtheile einiger Sandsteinformen.

Vom

Freiherrn **v. Bibra**.

Vor Jahren habe ich in diesem Journ., Bd. XIX, p. 21, einige Analysen von Gesteinen aus dem fränkischen Keuper mitgetheilt, und lasse hier die Resultate einer ähnlichen Arbeit über die Sandsteine verschiedener Formen folgen.

Entsprechen ähnliche Untersuchungen auch nicht eben dem Sinn der gegenwärtig eingeschlagenen Richtung, so sind sie ohne Zweifel dennoch nicht gänzlich nutzlos, und diess wird vorzugsweise in Beziehung auf die Geognosie auszusprechen sein.

Ich habe den Tabellen, in welchen die erhaltenen Resultate zusammengestellt sind, nur wenig vorauszuschicken, denn obgleich ich die überwiegende Anzahl der behandelten Sandsteine an Ort und Stelle ihres Vorkommens selbst erworben habe und mithin über die geognostischen Verhältnisse zum grossen Theil Rechenschaft zu geben im Stande wäre, so würde doch diess den hier gebotenen Raum überschreiten, und ich beschränke mich daher bei der Angabe der einzelnen Gesteine auf nur wenige Notizen.

Was die Methode der chemischen Untersuchung betrifft, so bediente ich mich durchweg der gewöhnlich gebräuchlichen und allgemein bekannten Verfahrungsarten.

Ich habe indessen gefunden, dass die Behandlung mit Säuren allein, wendet man nur Salzsäure für sich oder Salpetersalzsäure an, nicht genügt, um die auch noch so sorgfältig gepulverten Sandsteine aller untersuchten Formen vollständig aufzuschliessen.

Während das Eisenoxyd, die Kalk- und Talkerde und die übrigens meist sehr geringen Mengen der Alkalien, durch Digestion mit den bezeichneten Säuren, fast immer vollständig aufgelöst werden, bleibt ein gewissser Antheil

Thonerde ungelöst und es ist unbedingt eine andere Behandlung nöthig. Da der Apparat, dessen sich Alex. Mitscherlich bedient, um Mineralien in geschlossenen Glasröhren aufzuschliessen*), mir nicht zu Gebote stand, behandelte ich, nach einer früheren Angabe desselben**), mit Schwefelsäure. Die Thonerde wird auf diese Weise ziemlich leicht und vollständig aufgeschlossen. Aber die erhaltene Thonerde war, trotz verschiedenen Graden der Concentration von Wasser und verdünnten Säuren, welche ich anwendete, stets nur schwierig löslich. Unbedingt schadet diess in vielen analytischen Fällen wenig oder gar nicht, bei der Untersuchung der Sandsteine aber, bei welcher häufig sehr kleine Menge von anderen Substanzen, z. B. Kalkerde und Talkerde zu bestimmen waren, zog ich vor, mit einer geringen Menge von Flüssigkeiten zu arbeiten, und kehrte desshalb zu dem von mir schon anfänglich eingeschlagenen Wege zurück, indem ich die möglichst feingepulverten Sandsteine mit concentrirter Salzsäure längere Zeit digerirte, die erhaltene Lösung für sich untersuchte und den in Säure unlöslichen Rückstand mit einer Mengung von kohlensaurem Kali und Natron aufschloss, oder diess Verfahren auch sogleich, ohne vorher mit Salzsäure zu behandeln, anwendete.

Das Resultat war bezüglich der erhaltenen Mengen von Substanzen ein gleiches, und es zeigte sich, dass während, wie bereits oben bemerkt, alle übrigen Bestandtheile der Sandsteine in der kochenden Säure löslich waren, nur die bei weitem grösste Menge der Thonerde ungelöst zurückblieb, so dass diese, nach dem Aufschliessen mit Alkalien, nur in wenigen Fällen noch Spuren von Eisenoxyd zeigte.

Dieses gegenseitige Verhältniss der in Säure löslichen und unlöslichen Thonerde zeigt die unten folgende Tabelle.

Aus der erhaltenen Lösung wurde die Thonerde und das Eisenoxyd zusammen durch Ammoniak gefällt, in Salz-

---

*) Dies. Journ. LXXXIII, 489.

**) Dies. Journ. LXXXI, 108.

säure wieder gelöst und auf bekanntem Wege durch Kalilauge getrennt.

In den Formen des Lias, des Keupers und des bunten Sandsteins, habe ich nur Spuren von Eisenoxydul gefunden und diess nur in seltenen Fällen. In den Sandsteinen der Kreideformen, des Grünsand fand sich etwas mehr, wie es den Anschein hat bedingt durch den dort häufig eingemengten Glauconit. Doch mag die Menge des Oxyduls gegen die des Oxydes kaum mehr als 5 p.C. betragen. In den Kohlensandsteinen hingegen ist die Menge des Oxyduls etwas beträchtlicher, etwa 15 p.C. des Oxydes. Es wurde indessen hier so wie bei den anderen Gesteinen als Oxyd berechnet.

Was die Menge des Mangans betrifft, welche dem Eisenoxyd anhängt, so fand ich, dass dieselbe selten mehr als 1 p.C. des Eisenoxyds selbst beträgt. Nur in einigen wenigen Fällen habe ich 4 bis 8 p.C. gefunden.

Die Kalkerde wurde durch kleesaures Ammoniak, die Talkerde durch phosphorsaures Natron bestimmt.

Zur quantitativen Bestimmung der Alkalien wurde die von Eisenoxyd, Thonerde und Kalkerde befreite Flüssigkeit zur Trockne verdampft und dann durch Behandlung mit Schwefelsäure, Glühen mit kohlensaurem Ammoniak, Behandeln mit essigsaurem Baryt u. s. w., die Alkalien gewonnen, welche hierauf durch Platinchlorid weiter getrennt wurden.

Fast in allen Sandsteinen habe ich Kali sowohl als Natron gefunden; inigermaassen bemerkenswerthe Quantitäten aber eigentlich nur im Todliegenden und in den Kohlensandsteinen, ich habe daher auch nur bei diesen beiden Formen die Alkalien mit in die Tabelle aufgenommen.

Als qualitative Probe habe ich mich stets der Wasserstoffgasflamme bedient.

Ich habe dieses Verfahren, welches ich, wie ich glaube, zuerst anwendete, und ebenso auf verschiedene andere Metalloxyde ausdehnte, bereits im Jahr 1839 in diesem Journ.,

Bd. XVI, p. 174, bekannt gemacht, und dasselbe hat gegenwärtig erst seine vollkommene Brauchbarkeit durch Bunsen's Entdeckung erhalten, vermittelst blauer Gläser oder eines mit blauer Flüssigkeit gefüllten Prisma, die Gegenwart von Kali zu erkennen, wenn, was fast immer der Fall, auch Natron zugegen.

Wenn man durch einige Uebung dahin gekommen ist, die bekannte aber bei kleineren Proben oft nur wenige Augenblicke dauernde Farbenerscheinung nicht zu versäumen, lässt diese Methode kaum etwas zu wünschen übrig.

Phosphorsäure und Chlor habe ich in der grösseren Menge der Sandsteine gefunden, aber für die durchschnittlich angewendete Menge des untersuchten Materials (2,0 bis 5,0 Grm.) in nur unwägbarer Menge. Ich habe daher, bei der Angabe der untersuchten Gesteine, nur die Fälle bemerkt, in welchen ich eine oder die andere der beiden Substanzen *nicht* gefunden habe, oder wo sich einigermaassen grössere Mengen, oder, auf der anderen Seite, kaum nachweisbare Spuren fand. Für die anderen ist ihre Anwesenheit in geringer Menge angenommen worden. Mit molybdänsaurem Ammoniak und salpetersaurem Silber wurde auf Phosphorsäure, mit Silber allein auf Chlor geprüft. Schwefelsäure fand sich in keinem einzigen der behandelten Gesteine vor.

Das Wasser habe ich mit wenigen Ausnahmen dadurch bestimmt, dass ich die gepulverten Proben so lange auf $+120$ bis $+124^0$ R. erhitzte, bis dieselben keinen Gewichtsverlust mehr zeigten. Bei Gesteinen, welche kohlensauren Kalk enthalten, ist, behufs der Wasserbestimmung, die Glühhitze nicht anzuwenden, indem dieselben schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur Kohlensäure abgeben. Diess ist auch bei möglichst gleich gehaltener Temperatur bei verschiedenen Gesteinen in so *ungleichem* Grade der Fall, dass ich beschlossen habe, eine Reihe von Versuchen über die mehr oder minder leichtere Kohlensäureabgabe der natürlich vorkommenden und künstlich dargestellten kohlensauren Kalke demnächst anzustellen.

Die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Gesteine.

Ich habe diesen Angaben ebenfalls nur sehr wenig vorauszuschicken. Die Beobachtung der Grösse und Form des Kornes der einzelnen Gesteine habe ich zu Stande zu bringen gesucht, indem ich einmal frische und ziemlich ebene Bruchflächen bei angemessener Vergrösserung unter das Mikroskop nahm, und ferner indem ich kleinere Bruchstücke mit Säuren behandelte, worauf sich dieselben, in den meisten Fällen, mittelst eines Pistills zerdrücken liessen, so dass die Form der Körner kaum beschädigt wurde.

Die Bestimmung des Zusammenhanges, der Festigkeit, bot grössere Schwierigkeiten. Unstreitig wären gleich grosse Würfel aller Gesteine und deren Zertrümmerung mittelst eines mit Scala versehenen Instrumentes das beste Auskunftsmittel gewesen. Aber diess scheiterte schon von vorn herein daran, dass nur von den wenigsten Gesteinen so grosse Stücke zu Gebote standen, um die nöthige Anzahl Würfel fertigen zu lassen. Denn es sind, sollen diese Versuche nur einigermaassen auf Genauigkeit Anspruch machen, jedenfalls wenigstens vier bis fünf Würfel eines und desselben Gesteines nöthig, da Risse, Höhlungen, bisweilen Thongallen und andere Zufälligkeiten häufig genug störend auftreten.

Ich musste mich daher begnügen, die Festigkeit der Gesteine nur *annähernd* abzuschätzen durch ihr Verhalten unter dem Pistill und gegen den Hammer, und habe desshalb, ich gestehe, ziemlich willkührlich, endlich aber doch besser als gar keine Angabe, die Gesteine in Bezug ihres Zusammenhanges in folgende fünf Rubriken gebracht.

a) Sehr wenig Festigkeit.
b) Wenig Festigkeit.
c) Ziemlich fest.
d) Fest.
e) Sehr fest.

Es mag hierzu nur noch bemerkt werden, dass z. B. unter a die Gesteine begriffen sind, welche sich durch Pistill mit leichter Mühe zerdrücken lassen, während e die härtesten Gesteine umfasst, welche sich nur mit Mühe zertrüm-

mern lassen und den Hammerschlägen so wie dem Meisel am hartnäckigsten wiederstehen.

Sandsteine der Kreide, des Grünsands*).

Es ist voraus zu bemerken, dass, wie die Tabelle selbst am deutlichsten zeigt, die meisten der hier untersuchten und aus der Umgegend von Regensburg mir durch die freundliche Güte des Herrn Dombaumeister Denzinger zugekommenen Gesteine eigentlich mehr als sandige Kalksteine als für wirkliche Sandsteine erklärt werden müssen. Ich habe aber keinen Anstand genommen, sie hier mit anzuführen, da sie in der Umgend Regensburgs fast durchweg als Sandsteine bezeichnet werden, und da noch nebenher ihre Untersuchung von Interesse ist, da die merkwürdigsten der älteren Bauten Regensburgs aus diesem Gesteine aufgeführt sind, so z. B. der Dom, das Rathhaus, die Brücke.

Die untersuchten Gesteine sind folgende:

1) *Von Kehlheim.* Röthlichgelb. Hellere Streifen durchziehen in etwa 1 Centim. Mächtigkeit das Gestein, und in beiden Partien sind Glauconitkörner von durchschnittlich 0,1 Mm. eingesprengt, die ziemlich gerundeten Quarzkörner von 0,2 bis 0,3 Mm. ziemlich fest.

2) *Von Kehlheim.* Grünlichgelb, Grösse der Körner und Festigkeit wie bei Nr. 1. Glauconit häufiger.

3) Ganz wie der vorige.

4) *Von Schmelzendorf.* Wie Nr. 1, nur die röthlichgelben und helleren Partien gleich mächtig.

5) *Von Pettendorf.* Grünlichgrau. Die in Grösse nicht sehr gleichen Quarzkörner (0,1 bis 0,4 Mm.) sind ziemlich gut gerundet. Glauconit selten. Einzelne, grünlich oder gelblich gefärbte Quarzkörner sind eingemengt. Fest.

6) *Von Eiberg.* Gelblich, ohne grünen Ton. Form und Grösse der Körner wie beim vorigen. Glauconit häufiger. Die Kalkerde tritt in mikroskopischen Krystallen zwischen

*) Interessante Notizen von Beyrich über die geognostischen Verhältnisse Regensburgs und über die in Rede stehende Form finden sich in der „Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, 1849, p. 411", und in dem „Correspondenz-Blatt des zoologischen Vereins in Regensburg, Jahrg. IV, 1850, p. 116.

den Quarzkörnern auf, wodurch das Gestein bisweilen ein funkelndes, glänzendes Ansehen erhält. Wenig Festigkeit.

7) *Von Hainsacker*. Grünlich. Die 0,1 bis 0,4 Mm. grossen Körner gut gerundet, einzelne grössere Körner sind eingesprengt, eben so sind Kalkspathkrystalle zu bemerken. Ziemlich fest.

8) *Von Tremelhausen*. Dem Gestein von Eiberg gleich.

9) *Von Urtelhof*. Grünlichgrau. Die meist gut gerundeten Körner 0,2 bis 0,3 Mm. Glauconit enthaltend und krystallinische Kalkerde.

10) *Von Kapfelberg*. Grünlich. Die ziemlich gerundeten Körner fast alle 0,2 Mm. Glauconit ziemlich häufig. Keine Kalkspathkrystalle. Ziemlich fest.

11) *Von Eibrunn*. Grünlichgrau. Die gerundeten Körner 0,2 bis 0,3 Mm. Wenig Glauconit. Kalkspath sichtbar. Fest.

12) *Von Regendorf*. Verhält sich ganz wie das Gestein Nr. 7 von Hainsaker.

13) *Von Juggerndorf*. Röthlich. Fossile Conchilien enthaltend. Keinen Glauconit, aber Körner und längliche Fragmente von 0,2 bis 0,5 Mm. eines grünlichen Minerals, welches ich nicht bestimmen konnte, welches aber den Eindruck des Olivin machte. Die gut gerundeten Sandkörner 0,2 bis 0,3 Mm. Ziemlich fest.

14) *Vom alten Bau des Doms*, vom sogenannten Eselsthurm. Eckige, wasserhelle Körner von 0,1 bis 0,2 Mm. Kein Glauconit. Fest.

15) *Von Benedicktbeuern*. Dunkelgrün. Helle Fragmente, kaum Körner zu nennen, von 0,1 bis 0,15 Mm. Dazwischen sehr viele durch kalte Säure nicht zu lösende Partikel (Eisenoxydul). Das Gestein wird durch Glühen dunkelbraun. Ziemlich fest. Es war keine Spur von Chlor in demselben zu finden.

Lias-Sandstein.

1) *Von der Altenburg bei Bamberg*. Im frischen Bruche weisslich, ähnlich dem weissen Jurakalke, mit der Zeit röthlich werdend. Plattenförmig. Die hellen, mehr oder weniger gerundeten Körner gleichmässig 0,1 bis 0,15 Mm.

Wenig Festigkeit. Keine Phosphorsäure, Chlor nur sehr geringe Spur.

2) *Ebendaher*. Gelblich. Nester von Eisenoxyd von 2,0 bis 3,0 Mm. Durchmesser eingesprengt. Die einzelnen Körner flach, hell 0,1 bis 0,15 Mm. Wenig Festigkeit.

3) *Ebendaher*. Dem vorigen fast gleich, nur massenweise eingesprengtes Eisenoxyd in grösseren Partien vorhanden. Die Körner*) sind hell, flach und scharfkantiger als bei Nr. 1, aber wie dort 0,1 bis 0,15 Mm. Wenig Festigkeit. Von Phosphorsäure nur zweifelhafte Spuren.

4) *Ebendaher*. Ersichtlich eisenschüssig mit fossilen Muscheln, rothgelb, plattenförmig. Die hellen, flachen, wenig gerundeten Körner 0,1 bis 0,15 Mm. Wenig Festigkeit Diese Schicht ist eine der untersten des Lias und scheint bei Bamberg direct das Hangende des Keupers zu bilden.

5) *Aus dem Thiergarten von Strulendorf bei Bamberg*. Als *unterste* Lage des Lias zu betrachten, vielleicht als oberste des Keupers. Grünlichgrau. Plattenförmig. Besteht aus *sehr* kleinen Körnchen, von welchen nnr wenige die Grösse von 0,01 Mm. erreichen. Sie sind hell, flach. Auf den Absonderungsflächen spärliche Glimmerplättchen, das Gestein selbst aber ohne Glimmer. Wenig Festigkeit. Keine Phosphorsäure.

6) Andere, unterste Lage des Lias, dem Keuper aufgelagert, *aus dem Garten von Strulendorf bei Bamberg*. Gelb. Derb. Fast alle Körner 0,1 und nur wenige 0,15 Mm., dabei flach, plattenförmig und ziemlich gerundet. Spuren höchst kleiner Glimmerplättchen im Gestein. Wenig Festigkeit. Verhältnissmässig wenig starke Reaction auf Phosphorsäure, aber kaum Spuren von Chlor.

7) Wieder andere unterste Lage des Lias *von demselben Ort wie Nr.* 5 *und* 6. Gelblich, plattenförmig, abgesondert.

---

*) Ich habe den Ausdruck „Korn" für alle Sandsteine beibehalten, mochten diese sogenannten Körner nun wirklich rund, oder, wie bei den meisten Lias-Gesteinen z. B. flach, fast plattenförmig sein, oder irgend eine andere Gestalt besitzen. Ich nenne „Korn" eben die mehr oder weniger grossen und sich der Kugelform mehr oder weniger nähernden Partikelchen, aus welchen die Sandsteine bestehen.

Die flachen, abgerundeten Körner gleichmässig 0,1 Mm. Hier und da Spuren sehr kleiner Glimmerplättchen. Wenig Festigkeit, doch etwas mehr wie 5 und 6. Keine Phosphorsäure.

8) *Grobkörniger Liassandstein* mit fossilen Conchilien. Etwa dritte Lage unter dem Gryphiten-Kalk bei *Amlingstadt*, unweit *Bamberg*. In einem ersichtlich stark eisenschüssigen Bindemittel liegen ziemlich gut gerundete Quarzkörner von 0,5 bis 2,0 Mm.; dazwischen und bisweilen in einer Mächtigkeit von 1 bis 4 Zoll Brauneisensteinschichten, theilweise erdig aber auch wieder in Körnern bohnerzartig. Ziemlich fest. Glimmer fehlt. Phosphorsäure im Verhältniss ziemlich viel. Von Chlor kaum Spur.

9) *Lage zwischen den unteren Liassandsteinen bei Bamberg.* Gelbe, erdige Masse mit muschligem Bruche. Die einzelnen Lagen etwa 2 Zoll Mächtigkeit, zwischen diesen Sphärosiderit in schwachen, 0,8 bis 1,0 Mm. starken Schichten. Durch Behandlung mit kalter Salzsäure bleiben, ohne Anwendung von mechanischen Hülfsmitteln, flache, helle, ziemlich gerundete Körner von 0,1 Mm. Wenig Festigkeit. Wieder ziemlich viel Phosphorsäure und nur Spuren von Chlor.

10) *Unterer Liassandstein von Banz* mit fossilen Conchilien. Hellgelb. Neigung zu plattenförmiger Absonderung. Die flachen, gerundeten Körner 0,1 bis 0,05 Mm. etwa zu gleichen Theilen. Spuren von Glimmer. Wenig Festigkeit. Keine Phosphorsäure und kein Chlor.

11) Dunklere Varietät des vorigen. Plattenförmig, an einigen Stellen das dunklere Gestein mit helleren Streifen durchzogen, im Sinne der Schichtung. Spuren von Glimmer. Die hellen, flachen Körner fast alle 0,1 Mm. Wenig Festigkeit. Keine Phosphorsäure.

12) *Unterer Liassandstein von Banz*, fossile Pflanzen enthaltend. Die meisten Körner 0,1 Mm. und flach, doch auch solche von kaum 0,02 Mm. Spuren Glimmer. Kein Chlor.

13) *Unterer Liassandstein von Banz.* Hellgelb. Regelmässig vertheilte dunklere Flecken von 0,5 bis 1,0 Mm. Durchmesser geben dem Gestein ein gesprenkeltes Ansehen. Die Körner sind mehr rund als plattenförmig und ziemlich

gleichmässig 1,0 Mm., doch auch einige 1,2 bis 1,3 Mm. Spuren von Glimmer. Ziemlich fest. Kein Chlor.

14) *Unterer Liassandstein von Banz* mit Spuren von fossilen Pflanzen. Gelblich und nesterartig hellgraue Partien eingesprengt. Zum Theil plattenförmig und regelmässig schiefrig. Der Masse nach überwiegen helle, flache Körner von 1,0 bis 1,5 Mm., zwischen diesen aber kleinere von 0,1 Mm. und gelbe durchscheinende von 0,5 Mm. Spuren von Glimmer. Wenig Festigkeit.

15) *Unterster Liassandstein mit Arodonta postera von Schmalhöch (Gotha).* Von den Bauleuten „Gerstenkorn" genannt*). Trefflicher Baustein. *Gelb.* Die Körner hell und ziemlich gerundet, alle überraschend genau von gleicher Grösse, 0,1 Mm. Ziemlich fest. Keine Phosphorsäure und kein Chlor.

16) *Unterer Liassand vom Seeberg bei Gotha.* „Wappen" von den Bauleuten genannt. Dauerhafter und guter Baustein. *Grünlichgelb.* Die unregelmässig gerundeten Körner 0,1 bis 0,3 Mm. Fest.

17) *Unterer Lias vom Seeberge bei Gotha.* „Scheersand" genannt. Wahrscheinlich verstümmelt von „Scheuersand", da das verwitterte Ausgehende des Gesteins zum Scheuern der Stuben etc. verwendet wird. Ein ausserordentlich geschätzter Baustein. Wird zu Ornamenten verwendet und weithin verfahren. *Weissgrau.* Die flachen und scharfkantigen Körner 0,1 bis 0,15 Mm. Sehr fest. Keine Phosphorsäure.

18) *Derselbe. Röthlichgelb.* Die Körner flach, scharfkantig, und 0,2—0,3—0,4—0,5 Mm. gross. Sehr fest. Keine Phosphorsäure.

19) *Unterer (?) Liassandstein vom Seeberge bei Gotha.* „Fachstein", wird zu Platten, Trögen verarbeitet. *Rothgelb.* Plattenförmig abgesondert. Die wenig gerundeten Körner alle 0,1 bis 0,15 Mm. Ziemlich fest.

---

*) Die technischen Benennungen der Gesteine dieser und der anderen Formen aus der Umgebung Gothas, so wie die technischen Notizen über dieselben, verdanke ich der Güte des Herrn Bergrathes Zerenner, so wie ich die bezeichneten Gesteine durch dessen und des Herrn Postrath Jahn in Gotha freundliche Güte erhalten habe.

20) *Unterer Liassandstein vom Seeberge bei Gotha.* „Schleifstein“, von seiner Verwendung so genannt. *Gelblichweiss,* mit röthlichgelben Flecken. Die hellen, meist scharfkantigen und wenig gerundeten Körner 0,2—0,3—0,4—0,5 Mm., und diese verschiedenen Grössen *der Zahl nach* ziemlich regelmässig vertheilt. Sehr fest. Keine Phosphorsäure. Chlor kaum Spur.

21) *Unterer Liassandstein vom Seeberge.* „Wappen“, wie Nr. 16, nur weniger fest.

22) *Unterer Liassandstein vom Seeberge.* „Bank“, guter Baustein. Die wenig gerundeten und meist scharfkantigen Körner von 0,1 bis 0,2 Mm. gleichmässig der Zahl nach vertheilt. Ziemlich fest.

Keuper.

Sandsteine des oberen Keupers.

1) *Sandstein vom Steigerwalde.* Grauweiss mit eingesprengten braunen Punkten, welche dem Gestein ein gesprenkeltes Ansehen geben. Die einzelnen ziemlich gerundeten Körner 0,1 bis 0,3 Mm. Fest.

2) *Vom Steigerwalde.* Röthlich, im frischen Bruche röthlichgelb. Die nur unvollkommen gerundeten Körner 0,2 bis 0,4 Mm. Fest. Keine Phosphorsäure und kein Chlor.

3) *Vom Steigerwalde.* Conglomeratähnlich, graugrüne Partien in die röthliche Grundmasse eingesprengt. Quarzgeschiebe von 10,0 Mm. und mehr, so wie Sandkörner von 0,1 bis 1,0 Mm., gebettet in eine thonigkalkige Masse. Das Gestein tritt blos in Schichten von höchstens einen Fuss Mächtigkeit auf und nähert sich den bunten Mergeln. Ziemlich fest.

4) *Oberer Keupersandstein von Bamberg.* Gelblichgrau. Die Körner 0,1 bis 0,3 Mm., zum Theil gerundet, einige aber auch scharfkantig, fast krystallinisch. Glauconit eingesprengt. Es scheint fast alles Eisen als Oxydul vorhanden, desshalb wohl der Ueberschuss, der sich bei der Analyse ergab, da als Oxyd berechnet wurde. Ziemlich fest.

5) *Oberer Keupersandstein von Bamberg.* Röthlichgrau. 0,05 Mm. grosse, ziemlich gerundete Körner. Spuren von

Glimmer. Wenig Festigkeit, nur geringe Spur von Phosphorsäure.

6) *Oberer Keupersandstein von Bamberg.* In grösseren Partien weisslich. Von höchst ungleichem Korne. Körner, eigentlich Geschiebe, ziemlich abgerundet und von 10,0 bis 13 Mm., wohl auch einzelne von 20,0 bis 30,0 Mm., dazwischen kleinere, ebenfalls gut gerundete Körner von 0,1 bis 0,3—0,4 und 0,5 Mm. Ziemlich fest. Von Phosphorsäure Spuren.

7) *Ganz ähnlicher von Bamberg,* nur mit hier und da nesterweise eingesprengtem Eisenoxyd. Weniger Festigkeit als der vorige. Von Phosphorsäure ebenfalls nur Spur.

8) *Oberster Keupersandstein von der Altenburg bei Bamberg.* Den untersten Lias unterteufend, gut gerundete Körner von durchschnittlich 0,5 Mm. Wenig Festigkeit.

9) *Oberer Keupersandstein von Strulendorf bei Bamberg.* Weisslich. Die Schichtung durch eisenreichere Lagen auffällig. Die einzelnen, ziemlich gut gerundeten Körner 0,7 bis 0,8 Mm. Glimmerhaltig. Wenig Festigkeit.

10) *Oberer Keupersandstein von Bamberg.* Weiss, wie Mörtel aussehend. Die Körner ziemlich gerundet und 0,3—0,5 bis 1,0 Mm. gross, liegen in einem weissen Bindemittel. Ziemlich fest.

11) *Oberer Keupersandstein von Burgebrach.* Weiss, braune Partien von 0,05 Mm. bis zu mehreren Zollen Durchmesser eingesprengt. Die weissen Partien bestehen aus ziemlich gut gerundeten Sandkörnern von 0,1 bis 0,2 Mm. Grösse und dazwischen grössere von 5,0 bis 8,0 Mm. Die braunen Stellen sind durch Eisenoxyd gefärbt. Fast ohne Zusammenhang und mit dem Finger zu zerdrücken.

12) *Oberer Keupersandstein von Burgebrach.* Grauweisslich, mit dazwischen liegenden röthlichen Schichten. Die Grösse der ziemlich gut gerundeten Körner 0,4 bis 0,8 Mm., doch auch einzelne von 2,0 bis 2,5 Mm. und Partikel von kaum 0,01. Wenig Festigkeit.

13) *Oberer Keupersandstein von Burgebrach.* Nr. 10 ähnlich, den Eindruck des Mörtel machend, da die 0,5, 1,0 und 2,0 Mm. grossen, weiss, grau und röthlich gefärbten Körner in einer weissen kalkigen Masse gebettet sind. Einzelne

krystallinische Quarzmassen treten hier und da im Gestein auf. Sehr fest.

14) *Oberer Keupersandstein von Zeil.* Grünlich. Die Körner 0,1 bis 0,2 Mm., scharfkantig. Ziemlich fest. Kaum Phosphorsäure.

15) *Aus dem Keupersandstein von Erlangen.* Diese Schicht, eingeschlossen vom oberen Keupersandstein, wird nicht selten ebenfalls als Sandstein bezeichnet, wesshalb sie, ähnlich einigen anderen, hier mit aufgenommen wurde. Abgerundete Stücke eines *körnig krystallinischen* rothen Kalksteins von 0,5 bis 3,0 und mehr Mm., einige 1,5 Centim. gross, sind in eine krystallinische weisse Kalkmasse eingebettet. Die im Gestein befindliche Kieselerde bleibt in der sauren Lösung in Flocken zurück, und nur wenige scharfkantige Körner von 0,03 bis 0,05 Mm. werden sichtbar. Fest.

16) *Aus dem oberen Keupersandstein von Erlangen.* Nr. 15 fast ganz gleich.

17) *Aus dem oberen Keupersandstein von Erlangen.* Scharfkantige, unregelmässige Quarzfragmente von 1,0 Mm. bis 1,0 Centim. sind durch ein thoniges, etwas Eisenoxyd enthaltendes Bindemittel vereinigt. Vielleicht (es macht wenigstens einen ähnlichen Eindruck) eine Quarzabsonderung, welche sich beim Erhärten und Zusammenziehen theilweise getrennt hat und von Rissen durchzogen worden ist, die durch aus der Quarzmasse ausgeschiedene Thonerde erfüllt worden sind. Sehr fest. Keine Phosphorsäure und kein Chlor.

18) *Oberer Keupersandstein von Erlangen, Röthlich.* Die ziemlich gerundeten Körner sind von verschiedener Grösse, 0,2 — 0,5 bis 0,8 Mm. Einige 1,0 Mm. und mehr. Nester von thonigen Mergeln durchziehen das Gestein. Wenig Festigkeit.

19) *Oberer Keupersandstein von Erlangen. Röthlichgrau,* im Sinne der Schichtung durchzogen von durchschnittlich 1,0 Mm. starken dunkleren Streifen. Die Körner sind theils gerundet, theils scharfkantig und 0,2 und 0,3 Mm. gross. Sehr kleine Partikel dazwischen. Wenig Festigkeit.

20) *Mergelschicht aus dem oberen Keupersandstein bei Erlangen.* Einige Zoll mächtig. Grünlich. Das in Säure Unlösliche besteht in kleinen unregelmässig gerundeten Körnern von etwa 0,02 Mm. Wenig Festigkeit.

21) *Oberer Keupersandstein von Erlangen.* Röthlichgrau, sich ganz wie Nr. 19 verhaltend, nur ohne die dunkleren Schichten.

22) *Oberer Keupersandstein von Erlangen.* Röthlichgelb, mit einigen dunkler gefärbten Stellen. Die einzelnen Körner sind ziemlich gut gerundet, aber in der Grösse sehr verschieden, von 0,05 bis 1,0 Mm. Wenig Festigkeit. Von Phosphorsäure nur Spuren.

23) *Oberer Keupersandstein von Erlangen.* Weiss. Die Körner sind unregelmässig gerundet und von 0,1 bis 1,5 Mm. Grösse. Ziemlich fest.

24) *Oberer Keupersandstein von Wendelstein, 2 Stunden von Nürnberg.* Weiss, mörtelähnlich. In einer weissen amorphen Masse sind unregelmässige *scharfkantige* Quarzstücke, ohne alle Spur von Rundung und von 0,1 bis 1,5 Mm. Grösse eingebettet. Ziemlich fest.

25) *Oberer Keupersandstein von Wendelstein.* Schwach gelblich gefärbt. Das ganze Gestein hat eine Neigung zu perpendiculärer und horizontaler Spaltung, und die Spaltungsflächen sind mit einem dünnen Ueberzug von Eisenoxyd bekleidet. Die einzelnen Körner sind ziemlich gerundet und durchschnittlich 0,1 Mm. gross. Ziemlich fest.

26) *Oberer Keupersandstein von Wendelstein.* Verhält sich wie Nr. 24.

27) *Oberer Keupersandstein von Wendelstein.* Grauweiss, hier und da erbsengrosse, durch Eisenoxyd dunkelroth gefärbte Stellen im Gestein. Kleine Glimmerblättchen enthaltend, wenig gerundete zum Theil scharfkantige Körner von 0,4 bis 0,5 Mm. Ziemlich fest. Von Phosphorsäure nur sehr geringe Spuren.

28) *Oberer Keupersandstein von Wendelstein.* Röthlichgrau, manche Partien des Gesteins, von mehreren Centim. Durchmesser, zeigen die dunkle rothbraune Farbe des Granats. In grösseren Partien treten thonige Einschüsse von Faustgrösse auf. Die einzelnen Körner sind unregelmässig, meist

scharfkantig und nur selten etwas gerundet, und haben eine Grösse von 0,5 bis 2,0 Mm. Sehr fest. Nur Spuren von Phosphorsäure und Chlor.

29) *Oberer Keupersandstein von Wendelstein.* Rothgelb mit einzelnen grünlichen Stellen. An grösseren Handstücken sind Rutschflächen zu bemerken. Die grössere Menge der Kieselerde ist in mikroskopischen Krystallen, welche kleine Drusenräume auskleiden, vorhanden. Die wenigen vorhandenen Quarzkörner sind unvollkommen gerundet und etwa 0,1 Mm. gross. Ziemlich fest.

30) *Oberer Keupersandstein von Wendelstein.* Weissgrau im Ganzen, doch dem Gestein eingemengt grössere dunkle und röthliche Körner. Die einzelnen Körner, fast alle ziemlich gerundet, haben eine sehr verschiedene Grösse, von 0,1—0,2 bis 2,0 und 3,0 Mm., auch einzelne abgerundete Quarkörner von 6,0 bis 8,0 Mm. dazwischen. Obgleich das Gestein wenig Festigkeit besitzt, ist es doch als Baustein sehr beliebt*).

31) *Oberer Keupersandstein von Nürnberg* aus einer Kellergrabung in der Stadt selbst (Panierplatz). Grauweiss. Die Körner sind ziemlich abgerundet und 0,3 bis 0,4 Mm. gross. Glimmerblättchen enthaltend. Wenig Festigkeit.

32) *Oberer Keupersandstein, wie der vorige vom Panierplatze,* weisse Partien, und

33) *Derselbe,* braune. Ganz gleiches Verhalten wie der Sandstein Nr. 11 von Burgebrach. Keine Phosphorsäure.

34) *Oberer Keupersandstein von Ziegelstein* (eine Stunde von Nürnberg). Ebenfalls gleich mit Nr. 11, 12 und 33. Keine Phosphorsäure.

35) *Oberer Keupersandstein von Dormitz* (3 Stunden von Nürnberg). Röthlich. Die Körner sind zum Theil klein und wenig gerundet, 0,1 bis 0,3 Mm., dann solche von 0,5

*) Die geognostischen Verhältnisse der ausgedehnten Sandsteinbrüche von Wendelstein, welche zum grossen Theil das Material zu den alten Bauten Nürnbergs geliefert haben, sind ganz eigenthümlicher und höchst interessanter Art. Leider aber sind meine hierüber gesammelten Erfahrungen und Beobachtungen zur Zeit noch nicht vollständig genug, um hier eine Skizze derselben geben zu können.

bis 1,0 Mm., mehr gerundet, und endlich solche von 2,0, 3,0 und mehr Mm. Fest. Beliebter Baustein.

36) *Oberer Keupersandstein von Burgfarrenbach.* Weiss. Ziemlich gut gerundete Körner von 0,2 bis 1,0 Mm. Wenig Festigkeit.

37) *Oberer Keupersandstein von der alten Veste bei Fürth.* Gelblich. Von sehr ungleichem Korn, doch grobkörnig zu nennen, da die meisten 1,0 bis 1,5 Mm. und dazwischen abgerundete Quarzstücke von 10,0 Mm. und mehr, obgleich auch wieder Körner von 0,1 Mm. gefunden werden. Ziemlich häufig kommen Thongallen im Gesteine vor. Wenig Festigkeit. Von Phosphorsäure nur geringe Spur.

38) *Aus dem oberen Keuper bei Fürth. Mergelschicht. Roth* und *grünlich* gefleckte Lagen von verschiedener Mächtigkeit zwischen den Sandsteinen. Neigung zur Zerklüftung. Die in der thonigen, eisenschüssigen Masse liegenden Körner sind meist flach aber abgeschliffen und überwiegend 0,1 bis 0,05 Mm. gross, doch kommen auch einzelne grössere von 0,5 bis 1,0 Mm. vor. Spuren von Glimmer. Die einzelnen Stücke sind ziemlich fest.

39) *Andere Mergelschicht* von demselben Bruche. *Grau,* fast wie Nr. 38.

40) *Oberer Keupersandstein* von demselben Bruche. *Röthlich,* sonst wie Nr. 37, aber etwas fester wie jener.

41) *Oberer Keupersandstein von Irlbach bei Regensburg. Weiss.* Die Körner sind theils gerundet, theils scharfkantig und 0,1 bis 0,15 Mm. Sehr fest. Keine Phosphorsäure und kein Chlor.

42) *Oberer Keupersandstein von Irlbach bei Regensburg. Grünlich.* Die Körner gut gerundet und 0,1 bis 0,5 Mm. Sehr fest. Keine Phosphorsäure, kein Chlor.

Sandsteine des unteren Keupers*).

1) *Unterer Keupersandstein von Kist. Calamiten* führend. *Gelblichgrün.* Scharfkantige, unregelmässige Körner, nur hier und da eines schwach gerundet, 0,1 bis 0,2 Mm. gross, und kleine von kaum 0,01 dazwischen. Ziemlich fest.

---

*) Mit Ausnahme von 13 und 14 alle aus Franken.

2) *Unterer Keupersandstein von demselben Steinbruche.* Stimmt mit dem vorigen überein, nur weniger fest.

3) *Unterer Keupersandstein von Castell. Grünlichgrau.* Kaum hier und da ein Korn schwach gerundet, fast die ganze Masse scharfkantige Körner von 0,2—0,4 Mm. Ziemlich fest.

4) *Unterer Keupersandstein*, ebendaher. Ganz dem vorigen ähnlich, nur die Farbe etwas heller.

5) *Unterer Keupersandstein von Seefeld bei Schweinfurt. Grünlichgrau.* Die Körner 0,1—0,2 bis 0,4 Mm. flach, scharfkantig, unregelmässig, Glimmer enthaltend und ein dem Glauconit sehr ähnliches Mineral. Ziemlich fest.

6) *Unterer Keupersandstein, ebendaher.* Dem vorigen ganz ähnlich, aber keine Phosphorsäure enthaltend.

7) *Unterer Keupersandstein von Gochsheim. Röthlichgrau.* Das Korn ganz wie bei den bisher abgehandelten unteren Keupersandsteinen. Glimmer, Spuren des für Glauconit gehaltenen Minerals. Ziemlich fest. Keine Phosphorsäure aber verhältnissmässig viel Chlor.

8) *Unterer Keupersandstein von Grettstadt. Grünlichgrau.* Das Gestein zeigt in verschiedenen Lagen deutlich ausgeprägte, bisweilen fast spiegelnde Rutschflächen, und diese kommen fast durchgängig nur da vor, wo in grösserer Ausdehnung auf Schichtungsflächen sich Eisenoxyd und Thonerde abgesondert hat. Die scharfkantigen, flachen und unregelmässigen Körner sind 0,1 bis 0,5 Mm. gross. Das Gestein enthält Glimmer und Glauconit. Ziemlich fest.

9) *Unterer Keupersandstein* von einer anderen Stelle des Bruches bei Grettstadt. *Grünlichgrau* mit röthlichen Schichten durchzogen, ohne Rutschflächen. Die Körner 0,1 bis 0,2 Mm. Kein Glimmer und Glauconit. Ziemlich fest.

10) *Unterer Keupersandstein von Garstadt. Grünlichgrau* mit *Calamites arenaceus.* Die Körner wie bei No. 8. Spuren von Glimmer, Glauconit. Ziemlich fest.

11) *Unterer Keupersandstein von Steinbach bei Zeil.* Plattenförmig abgesondert. *Grünlichgrau.* Die Körner in Form und Grösse wie Nr. 8. Glimmer auf den Schichtungsflächen. Glauconit. Ziemlich fest.

12) *Unterer Keupersandstein von Traustadt am Steigerwald.* Plattenförmig und ganz wie Nr. 11.

13) *Unterer Keupersandstein aus dem Gotha'schen.* (Angegeben aus der Lettenkohle). *Grünlich* und nicht ganz so fest als die vorher behandelten Gesteine aus Franken, aber betreffs Grösse und Form des Kornes, Glimmer- und Glauconitgehalt, diesen ganz ähnlich.

14) *Unterer Keupersandstein von Arau* (Schweiz). Etwas dunkler grünlichgrau als die vorher genannten, aber in Form des Kornes etc. denselben ganz gleich.

15) *Unterer Keupersandstein von Kronungen**). Grünlichgrau. Die einzelnen Körner 0,1 bis 0,2 Mm. scharfkantig. Glimmer führend. Ziemlich fest.

16) *Unterer Keupersandstein von Weipoldshausen.* Ganz wie No. 15.

17) *Unterer Keupersandstein von der Burgruine Scherenberg im Steigerwald* mit *Calamites arenaceus.* Röthlichgelb, sonst ganz wie No. 15 und 16.

Bunter Sandstein.

1) *Bunter Sandstein von Premick, Rhöne.* Röthlich. Stark grobkörnig, die überwiegende Anzahl von Körnern 3,0 bis 4,0 Mm., doch auch kleinere von 1,0 Mm. und wieder grössere von etwa Erbsengrösse. Alle Körner gut gerundet. Ziemlich fest. Von Phosphorsäure nur zweifelhafte Spuren.**)

2) *Bunter Sandstein von Aschach, Rhöne. Hellgelb,* manche Stellen *röthlichgelb,* die ziemlich gleichmässig 0,5 Mm. grossen Körner sind rund. Wenig Festigkeit.

3) *Bunter Sandstein von Aschach, Rhöne.* Röthlich. Fein- und grobkörnige Lagen wechseln in Lagen von etwa 1 Zoll Mächtigkeit. Die Körner des feinkörnigen Gesteins haben durchschnittlich 0,4 Mm., doch finden sich zwischen ihnen auch einzelne grössere von 2,0—4,0 Mm. Die grobkörnigen Lagen bestehen durchaus aus solchen Lagen. Sehr fest.

---

*) Die No. 15, 16 und 17 sind bereits in der oben angeführten Arbeit in diesem Journal Bd. XIX. p. 80 angegeben.

**) Ich habe bei den bunten Sandsteinen nur *sehr* geringe, in vielen Fällen selbst nur zweifelhafte Spuren von Phosphorsäure gefunden, und bemerke diess hier ein für allemal, ohne, wie diess bei den vorhergehenden Formen geschah, bei den einzelnen Gesteinen specielle Notiz zu geben.

4) *Bunter Sandstein von Kissingen. Roth.* Schiefrige, etwa nur ½ Zoll mächtige Schicht zwischen grobkörnigen Sandsteinen auftretend. Anscheinend aus Thon und Glimmer bestehend. Durch Behandlung mit Säuren und Schlämmen lassen sich jedoch Quarzkörner erhalten, 0,5 bis 0,6 Mm. gross. Die eingemengten Glimmerblättchen haben 1,0 Mm. Grösse und mehr. Mit dem Finger leicht zerreiblich.

5) *Bunter Sandstein von Urspringen ohnweit Fladungen, Rhöne. Hellgelb.* Die meisten Körner 1,0 Mm., doch auch einzelne hleinere, und, jedoch selten, grössere von 3,0 bis 4,0 Mm. Alle indessen gut abgerundet. Wenig Zusammenhang*)

6) *Bunter Sandstein von demselben Orte. Röthlichgelb* mit Höhlungen durchzogen. Die gerundeten Körner 0,2 Mm. Sehr fest.

7) *Bunter Sandstein vom rothen Kreuze bei Aschach, Rhöne.* Röthlichgelb, fast fleischfarb, mit einzelnen dunkleren Stellen. Risse und Sprünge durchziehen das Gestein in mehr oder weniger perpendiculärer Richtung. Die Körner, nicht vollkommen rund, jedoch nicht platt und abgeschliffen, sind durchschnittlich 0,5 Mm. gross. Wenig Festigkeit.

8) *Bunter Sandstein von Aschach, Rhöne.* Röthlich mit einer grossen Anzahl unregelmässiger Höhlungen von 3,0 bis 4,0 Mm. Durchmesser durchsetzt. Die einzelnen Körner von sehr verschiedener Grösse, von 0,2 bis 4,0 Mm., die meisten zwischen 0,5 und 2,0 Mm. Fest.

---

*) Wie bei diesem, sowie bei vielen der behandelten Sandsteine zeigte sich, waren die Körner, behufs der Messung unter dem Mikroskope mit Säure behandelt worden, stets ein fest an denselben haftender und dieselben mehr oder weniger bedeckender Ueberzug, welcher häufig ein krystallinisches Ansehen hatte, durch Behandlung mit kohlensaurem Kali und Natron leicht zu lösen war, und aus Kiesel- und Thonerde bestand. Bei den andern Formen der Sandsteine habe ich diesen Ueberzug nie so deutlich und so häufig ausgesprochen gefunden. Er repräsentirt ohne Zweifel, wenigstens zum Theil, das Bindemittel, wenn gleich eine besondere Festigkeit des Gesteins nicht stets durch dessen Auftreten bedingt ist.

9) *Bunter Sandstein von Aschach, Rhöne.* *Roth*, feinkörnig, die einzelnen Körner 0,1 bis 0,2 Mm. gleichmässig rund. Sehr fest*).

10) *Bunter Sandstein von Waldberg, Rhöne.* (Gränze des bunten Sandsteins gegen den Basalt.) Mit Fragmenten von *Calamites Mougeoti.* *Roth*, die einzelnen, vollkommen runden Körner 0,5 bis 0,6 Mm. Sehr fest.

11) *Bunter Sandstein von Klingenberg bei Aschaffenburg.* *Rothgelb* Die einzelnen runden Körner 0,2—0,4 Mm. Fest.

12) *Plastischer Thon aus dem bunten Sandstein von Klingenberg.* Mächtiges Lager, welches bergmännisch abgebaut wird. *Dunkelgrau*, noch bergfeucht, trefflich plastisch, und, vollkommen erhärtet, nach Jahren bei der Behandlung mit Wasser diese Eigenschaft wieder annehmend. Sandkörner fanden sich keine in diesem Thon. Vollkommen lufttrocken (das untersuchte Exemplar war 20 Jahre aus dem Bruche genommen), mit dem Fingernagel leicht zu ritzen.

13) *Bunter Sandstein vom rothen Berg bei Carlstadt.* Der rothe Berg besteht zum grösten Theil aus den *obern* Lagen des bunten Sandsteins. Sein Hangendes ist Muschelkalk. Dunkelroth, plattenförmig und leicht spaltbar. Die gerundeten Körner 0,1—0,3 Mm. Ziemlich fest.

14) *Oberste Thonmergellage des bunten Sandsteins vom rothen Berg bei Carlstadt.* Uebergang in den Muschelkalk. Mergelartiges Gestein, die Schichtung nur im Grossen zu bemerken. Die Farbe ist vorherrschend schmutzig röthlich, doch einzelne graue Partien eingemengt. In Handstücken ist das

*) Bei diesem Sandsteine zeigte sich, an einem Handstücke, die bisweilen vorkommende Erscheinung, dass Wurzelfasern denselben nach verschiedenen Richtungen hin durchzogen hatten, und diess zwar nicht allein zwischen und längs der Schichtungsflächen, sondern ersichtlich auch durch die feste Masse des Gesteins. Es waren in diesen, durch die Wurzeln gebildeten Gängen, noch mikroskopische Spuren von Wurzelfasern zu entdecken, und deutliche Reste von, durch Kali löslicher, huminartiger Substanz. Zugleich war längs des Verlaufs der Höhlungen oder Gänge die rothe Farbe des Gesteins bis auf 1,0 und 2,0 Mm. verschwunden, und es war also durch die Wurzeln dem Gestein das Eisenoxyd, und zum Theil wohl auch die Thonerde entzogen. Ob auch Kalk- und Talkerde, konnte nicht entschieden werden.

Gestein einem Conglomerat ähnlich, und ist es eigentlich auch, indem die rothen vorherrschenden Massen dem rothen Thonmergel, also der bunten Sandsteinform angehören, die grauen, mit Säuren brausenden, aber offenbar von dem oben aufliegenden Muschelkalk herrühren. Mechanisch waren beide mit Sicherheit nicht zu trennen. Zur Analyse wurden indessen Stücke genommen, welche der Mischung der rothen und grauen Partien im Grossen möglichst gleichkommen. Der in Säure unlösliche Rückstand zeigte sehr kleine 0,01 Mm. plattenförmige und scharfkantige Quarzfragmente, und keine nur einigermassen gerundete Körner. Die bei der Untersuchung gefundene schwefelsaure und kohlensaure Kalkerde dieses, sowie einiger andern, weiter unten folgenden Gesteine, gehört offenbar den benachbarten Kalkformen und nicht den bunten Sandsteinen an.

15) *Bunter Sandstein von Grosswalstadt ohnweit Aschaffenburg. Röthlich*, fast fleischfarbig, doch durchziehen einzelne 3,0 bis 4,0 Mm. starke weisse Streifen im Sinne der Schichtung das Gestein. Die Körner sind rund, 0,1 bis 0,2 Mm. gross. Glimmerhaltig. Ziemlich fest.

16) *Bunter Sandstein von Sailauf bei Aschaffenburg.* Dünne, plattenförmige Schicht, schieferähnlich. *Dunkelroth.* Die Körner 0,05 bis 0,1 Mm., scharfkantig und vollkommen unregelmässig. Glimmerhaltig. Sehr fest.

17) *Bunter Sandstein von Lohr.* Roth. Die Körner dieses Sandsteins haben eine Grösse von 0,8 bis 1,0 Mm. und fast alle ein krystallinisches Ansehen. Nur wenige zeigen eine schwache Abrundung, während häufig die krystallinischen Körner zu Gruppen verbunden sind, welche sich auch durch lang anhaltende Digestion mit Säure nicht trennen lassen. Fest.

18) *Oberste Thonmergellage des bunten Sandsteins bei Lohr.* Ganz ähnlich der No. 14, und ohne Zweifel eine Fortsetzung derselben, wenn gleich sich hier eine bedeutende Menge Kalkerde fand, und weniger Kieselerde als dort, da das untersuchte Handstück eben aus einer kalkreicheren Lage genommen wurde.

19) *Unterste Lage des bunten Sandsteins auf Zechstein, von Schweinheim bei Aschaffenburg.* Das Gestein ebenfalls con-

glomeratartig wie die obersten Schichten. Fragmente eines sehr feinkörnigen Sandsteins (die ziemlich gerundeten Körner haben 0,01 bis 0,05 Mm.), eingebettet in einem grauröthen Teige, in welchem bisweilen schon Kalkspathdrusen in kleinerem Maassstabe vorkommen, wie sie in dem, weiter unten liegenden Zechstein, häufig grösser getroffen werden. Die Grösse der eingebetteten Sandsteinstücke ist 1,0 bis 10,0 Mm.

20) *Zechstein von Schweinheim bei Aschaffenburg.* Das Liegende von Nr. 19 R, rauchgrau, fast ganz aus Kalkspath bestehend, mit krystallinischen Drusenräumen.

21) *Bunter Sandstein von Elgersburg, aus dem Gotha'schen.* Weiss. Körner von 0,6 bis 0,8 Mm., gut gerundete sind überwiegend, in geringer Anzahl solche von 0,3 bis 0,4 Mm., aber auch kleinere, scharfkantige. Ziemlich fest.

22) *Vogesensandstein. Roth.* Die gut gerundeten Körner 0,4 bis 0,5 Mm. Ziemlich fest.

23) *Vogesensandstein. Röthlichgrau.* Unregelmässige, keine Spur von Abrundung zeigende, fast krystallinische Körner von 0,05 bis 0,2 Mm. liegen in einem eisenschüssigen Bindemittel. Glimmerhaltig, sehr fest und trefflich zu den feinsten Ornamenten zu bearbeiten.

Grau- und Roth-Todtliegendes.

1) *Grès rouge von Campitello aus dem Fassathale. Grau,* mit Spur eines röthlichen Tones. Geschichtet, schieferähnlich, kleine Glimmerblättchen durch die ganze Masse zahlreich vertheilt. Die Körner 0,01 bis 0,1 Mm., wenig gerundet, *flach.* Fest.

2) *Grès rouge von Campitello.* Die Farbe grünlich grau fast ganz wie No. 1.

3) *Grès rouge von Campitello.* Grau, geschichtet, aber auf den ersten Blick mehr den Eindruck des Quarzfels machend, als an Sandstein erinnernd. Die Körner *flach,* scharfkantig, 0,1 bis 0,4 Mm. gross und durch ein, nur unter dem Mikroskop sichtbares, vorzugsweise kalkiges Bindemittel vereinigt. Viele Glimmerblättchen. Sehr fest.

4) *Grès rouge von Campitello.* Sehr ähnlich No. 1, nur entschieden roth gefärbt und noch mehr schieferartig, wahrscheinlich im Grossen dünn geschichtet.

5) *Grès rouge von Campitello.* Roth, sonst ganz wie No. 3.

6) *Roth-Todtliegendes aus dem Gotha'schen.* Röthlich, porphyrähnlich, gerundete Körner sehr verschiedener Grösse, von 0,1 bis 1,0 und 2,0 Mm. durch ein röthliches Bindemittel vereinigt. Sehr fest. In keinem der untersuchten Handstücke des Todtliegenden wurde Phosphorsäure gefunden, indessen Spuren von Chlor.

Steinkohlenform.

1) *Kohlensandstein von Kammerberg.* Grau, schiefrig. Die Körner zum Theil scharfkantig, zum Theil gerundet und 0,05 bis 0,1 Mm. Spuren von Glimmer. Kohle ist eingemengt, wenn gleich nur in sehr geringer Menge und in mikroskopischen Fragmenten. Sie wurde durch Glühen des gepulverten Gesteins bestimmt, und in der Tabelle zugleich mit dem Wasser berechnet. Ziemlich fest.

2) *Kohlensandstein von Kammerberg.* Grau, nicht schiefrig und etwas fester als No. 1, sonst aber ganz wie jener.

3) *Kohlensandstein von Kammerberg. Dunkelgrau,* schiefrig. Die Körner scharfkantig, nicht gerundet, von 0,1 bis 0,5 Mm. Grösse. Sie bestehen aus einem *grauen* Quarze, welcher durch Glühen nicht heller wird. Fest.

4) *Kohlensandstein von Kammerberg.* Dunkelgrau. Besteht aus höchst kleinen dunklen Quarzpartikeln, welche durch Glühen nicht vollkommen entfärbt werden. Muschliger Bruch. Ziemlich fest.

5) *Kohlensandstein von Kammerberg.* Eigentlich ein Conglomerat aus Quarzgesteinen verschiedener Grösse und Farbe von 6,0 bis 8,0 Mm. Durchmesser und grösser. Kleine Körner von verwittertem Feldspath sind eingesprengt und ein grünes, offenbar zersetztes Mineral. Glimmer. Sehr fest. Verhältnissmässig ziemlich viel Phosphorsäure*)

---

*) *Phosphorsäure* war überhaupt, ganz entgegengesetzt der Reihe der bunten Sandsteine, in allen *Kohlensandsteinen*, und ebenso in den beiden *alten rothen Sandsteinen* in, mit den *übrigen Gesteinen verglichen*, ziemlich reichlicher Menge vorhanden.

6) *Kohlensandstein von Kammerberg.* Verhält sich vollständig wie No. 5.

7) *Kohlensandstein von Kleinschmalkalden im Thüringerwalde. Grünlichgrau.* Die Körner sind von sehr verschiedener Grösse, aber meist grünlich gefärbt, von 0,05 bis 0,6 Mm., wohl auch 1,0 Mm. Die kleinen Körner überwiegen und sind meist scharfkantig, die grössern sind gerundet. In ganz kleinen Partikeln Kohle eingemengt. Fest.

8) *Alter rother Sandstein vvn Bensberg am Rhein.* (Angenommen als unterstes Glied der Kohlengruppe.) *Grünlichgrau*, fast ähnlich den oben besprochenen Grünsandsteinen von Regensburg, auch Glauconit eingemengt, wie bei jenen. Die überwiegende Anzahl der Körner 0,5 Mm., zum Theil ziemlich rund, andere aber auch flach, scharfkantig. Ziemlich fest.

9) *Alter rother Sandstein, ebenfalls von Bensberg. Röthlich,* ohne Glauconit, sonst wie der vorige.

Grauwacke.

1) *Grauwacke von Schloss Ehrenfels.* Grau, mit röthlichen, von Eisenoxyd herrührenden Stellen. An den Absonderungsflächen hie und da Quarzkrystalle und ausgeschiedener Glimmer, doch nur in geringer Menge und in kleinen Blättchen. Es ist kein Korn an dem Gestein zu bemerken und es macht den Eindruck des Quarzfelses. Sehr fest.

2) *Grauwacke von Geisenheim. Blassroth*, mit einzelnen, ziemlich intensiv rothen Flecken. Auf den Absonderungsflächen thonhaltiges Eisenoxyd, kein Glimmer. Unregelmässige scharfkantige Körner von 0,2 bis 1,0 Mm. Sehr fest.

3) *Grauwacke von Geisenheim. Grau*, sonst ganz wie No. 2.

4) *Grauwacke vom Schlangenbade. Grünliches* Quarzgestein. An den Handstücken kein Korn zu bemerken, von weissen Quarzadern durchzogen. Sehr spärlicher Glimmer. Sehr fest.

5) *Grauwacke vom Schlangenbade.* Mehr grau als No. 4, sonst aber jenem ganz ähnlich.

Wirft man einen vergleichenden Blick auf die vorstehenden Angaben, so ergiebt sich hinsichtlich *der Form* der Körner, dass bei den kalkigen Sandsteinen des *Grünsandes* ein ziemlich gleich grosses Korn auftritt, welches mehr oder weniger sich der Kugelform nähert. Auch beim *Lias* zeigt sich die gleiche Erscheinung, hinsichtlich der gleichen Grösse der Körner, ja bei mehreren Sandsteinen dieser Form tritt eine fast überraschende Gleichheit derselben auf, aber es sind dieselben meist platt, scheibenförmig, und, wenn auch an den Rändern abgerundet, abgeschliffen, doch nicht kugelförmig.

Beim *oberen Keuper* überwiegen runde, der Kugelform sich nähernde Körner von *ungleicher* Grösse, sowohl beim Vergleich der Gesteine von verschiedenen Fundorten, als auch bei einem und demselben Sandsteine.

Das Korn der Sandsteine des *unteren Keupers* ist jenem des Lias ähnlich, d. h. mehr scheiben- als kugelförmig, aber häufig weniger abgeschliffen als jenes und scharfkantig, zugleich aber von mehr *gleicher* Grösse, als jenes des oberen Keupers.

Der bunte Sandstein hingegen hat Körner von sehr verschiedener Grösse, fast alle mehr oder weniger kugelförmig, *eigentliche Sandkörner*, vereinigt durch ein Bindemittel

Ueber die übrigen Formen konnten zu wenige Untersuchungen angestellt werden, um zu einer Zusammenstellung berechtigt zu sein.

In chemischer Beziehung ergeben die Untersuchungen, dass beim *Lias*, in fast allen Fällen, wo das Gestein als eigentlicher Sandstein zu betrachten ist, die Thonerde das Eisenoxyd überwiegt. No. 11, 12 und 13 machen indessen Ausnahmen. Die Kalkerde, und eben so die Talkerde, haben eine nur sehr untergeordnete Bedeutung.

Kohlensaure Kalkerde tritt unter allen unter untersuchten Liassandsteinen nur bei No. 13 auf, denn No. 8 ist kaum als ein Sandstein zu betrachten.

Hinsichtlich der *Thonerde* und des *Eisenoxyds* verhält sich der *obere Keuper* ganz wie der Lias und nur in einem einzigen Falle überwiegt das Eisenoxyd. *Kalkerde* findet sich in grösserer Menge nur in einem einzigen Sandsteine,

erde.	Kohlensaure Kalkerde.	Talkerde	Kohlensaure Talkerde.	Wasser.	Summe.
,30	—	Spur	—	0,80	99,38
,21	—	—	—	0,52	99,47
—	34,00	—	20,03	7,85	99,50
,62	—	Spur	—	1,15	100,46
,55	—	Spur	—	6,91	99,68
—	11,20	—	0,82	1,40	99,61
,60	—	—	—	1,22	99,72
,40	—	0,03	—	2,41	99,43
,05	—	0,55	—	2,60	100,05
,27	—	0,10	—	0,73	99,33
,91	—	Spur	—	1,00	99,66
,00	Spur	8,04	—	4,51	99,24
—	27,50	—	16,93	2,00	98,69
,21	0,71	—	—	2,03	99,60
—	87,07	—	1,02	1,07	90,00
—	81,02	—	2,53	1,69	99,27
,15	—	Spur	—	0,95	99,26
,40	—	Spur	—	1,30	100,00
,81	—	0,07	—	3,02	99,16
40	—	0,03	—	10,50	99,13
52	—	0,90	—	3,05	99,09
20	—	Spur	—	1,70	100,15
35	—	0,09	—	0,60	99,10
40	—	Spur	—	1,10	100,40
	—	0,10	—	3,00	99,60
	—	Spur	—	0,82	98,80

VII. Ta…

Lias.	In Säure lösliche Äl.	In Säure	…des.	In Säure lösliche Äl.	In Säure unlösliche Äl.
1. Altenburg b. Bamberg	0,48		…sa-	2,51	2,35
2. Altenburg b. Bamberg	0,90			2,34	8,00
3. Altenburg b. Bamberg	1,36	1…		1,10	5,55
5. Thiergarten bei Strulendorf	3,24	2…		3,02	6,30
6. Thiergarten bei Strulendorf	0,75			3,10	9,62
7. Thiergarten bei Strulendorf	1,52		…ha'-	0,50	12,50
10. Bei Banz; mit foss. Conchyl.	0,90		…in	—	—
11. Bei Banz; dunkler	0,85			2,62	18,67
12. Bei Banz; mit foss. Pflanzen	3,24			0,64	8,36
13. Bei Banz	0,50		…den	2,03	8,97
14. Bei Banz	0,25	1…		—	—
				1,40	0,90
				0,73	0,49

ure e.	Talkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Kali.	Natron.	Wasser.	Summe.
	0,40	—	0,43	0,04	3,40	99,27
	—	0,35	0,75	0,09	2,10	99,34
	—	0,25	0,97	0,10	1,35	99,16
	—	3,01	0,22	0,70	5,02	99,30
	—	0,45	1,40	1,35	2,00	100,51
	Spur	—	Spur	Spur	0,40	99,52
	0,54	—	—	Spur	4,00	99,98
	—	1,27	0,24	0,36	4,00	99,76
	—	0,75	Spur	0,40	5,00	99,90
	0,26	—	0,18	0,24	3,50	99,70
	—	1,38	0,90	0,66	3,20	100,23
	—	0,54	0,19	0,31	3,50	99,99
	—	0,54	0,20	0,32	3,70	100,13
	Spur	—	0,09	0,12	3,00	100,09
	Spur	—	Spur	0,22	2,07	99,80
	—	—	Spur	Spur	0,70	99,19
	—	—	Spur	Spur	0,30	99,21
	—	—	Spur	Spur	0,60	99,60
	—	—	Spur	Spur	0,52	99,64
	Spur	—	Spur	Spur	0,55	99,20

Da die Portale unserer Kirchen alle gegen Westen, gegen die Regen- und Schneeseite, gerichtet sind, so haben wir an den zum Theile so reizenden Sculpturen des Mittelalters leider Gelegenheit genug, diese Erfahrung zu machen, denn gerade jene kunstvollen Arbeiten sind am meisten der Zerstörung preisgegeben.

Unter den Tropen sind es die glühenden Strahlen der Sonne, welche die Zersetzung der Gesteine auf eine Weise und in einer Schnelligkeit bewirken, welche man gesehen haben muss, um ihr vollständigen Glauben zu schenken, und obgleich auch dort der Regen ohne Zweifel thätig mitwirkt, so sind es doch vorzugsweise die *gegen Mittag* gekehrten Felswände, die uns jene, häufig mehrere Fuss tief eindringende, Zerstörung des Gesteins wahrnehmen lassen. Die Sonne ist also dort das vorzüglichste Agens.

In der Wüste von Atakama, wo, geognostisch nachweisbar, seit der Hebung des äussersten Littoral wenigstens, kein Regen gefallen ist, habe ich diese Erscheinung häufig zu beobachten Gelegenheit gehabt.

Bei uns ist die Südseite von Felswänden, von Gebäuden, durchgängig besser erhalten als die Westseite, die Wetterseite. Denn abgesehen von der mechanischen Einwirkung heftiger Stürme und Regengüsse, wird auch ein gelinder Regen, oder thauender, auf Vorsprüngen und Steinhauerarbeit liegen gebliebener Schnee, je nach der Beschaffenheit des Gesteins mehr oder weniger in dessen Oberfläche eindringen, und bei rasch einfallendem Froste dieselbe lockern und endlich sprengen.

Ich halte diess für unsere Breiten für eine der vorzüglichsten Ursachen der Zerstörung des Gesteins, besonders der Sandsteine, wenn sie gleich selbst noch minder rasch vor sich geht, als man glauben sollte.

LII.
Ueber das Vorkommen von Salpetersäure im Braunstein.

Von
H. Deville und **H. Debray**.

(Compt. rend. t. L, p. 868.)

Das durch Glühen des Braunsteins erhaltene Gas hat eine ziemlich complicirte Zusammensetzung wie auch der Braunstein selbst. Man weiss seit Scheele, dass der aus Braunstein erhaltene Sauerstoff Stickstoff enthält und dass sich letzteres Gas zu Anfang des Glühens entwickelt. Berzelius hatte sogar beobachtet, dass das aus Braunstein erhaltene Gas schwach nach salpetriger Säure riecht. Diesen Geruch, welchen wir sehr oft beobachteten, schrieben wir der Gegenwart von Ozon zu; da aber das zu irgend einer Zeit der Entwicklung gesammelte Gas immer Stickstoff enthält, so suchten wir im Braunstein selbst die sehr beständige Verbindung, welche dieses Gas liefert.

Die Braunsteinsorten, welche wir bis jetzt untersuchten, enthielten alle beträchtliche Mengen Wasser. 60 Kilogr. Braunstein von Giessen gaben 5 Kilogr. Wasser von merklich saurer Reaction. Verdampft man dieses Wasser nach genauem Sättigen mit reinem Kali, so erhält man 15 Grm. salpetersaures Kali und ungefähr 5 Grm. Chlorkalium. Die Abwesenheit von salpetrigsaurem Alkali in den krystallisirten Salzen liess uns vermuthen, dass Chlor und Untersalpetersäure die gasförmigen Producte sind, welche sich condensirten.

Es scheint daher ziemlich wahrscheinlich, dass der Braunstein Salpetersäure enthält oder wenigstens Ammoniak, welches in Berührung mit Sauerstoff und Braunstein eine ähnliche totale Verbrennung erlitte, wie die bei dem bekannten Versuche Kuhlmann's stattfindende. Wir haben 250 Grm. fein gepulverten Braunstein mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, aber nur 4 Milligr. Ammoniak

gefunden, welche leicht aus den angewendeten 2 Liter destillirten Wassers herrühren können.

Kocht man 500 Grm. gepulverten Braunstein von Giessen mit 1—2 Liter Wasser und 10 Grm. kohlensaurem Kali, säuert die Flüssigkeit schwach mit Essigsäure an und verdampft zur Trockne, so erhält man einen Rückstand, der an siedenden Alkohol von 90° Salpeter abgiebt, welcher beim Erkalten krystallisirt.

Digerirt man 500 Grm. desselben Braunsteins mit reinem Wasser, und verdampft das Filtrat, so erhält man einen Rückstand, der folgende Zusammensetzung hat:

	Milligr.
Schwefelsaurer Kalk	103
Chlorcalcium	205
Chlormagnesium	84
Chlornatrium	174
Salpetersaures Natron	353
Salpetersaures Kali	629
	1548

Jedes Kilogramm dieses Braunsteins giebt also an Wasser 3,096 lösliche, völlig neutrale Substanzen ab*). Die Gegenwart von Nitraten in diesen Substanzen ergiebt sich aus einem für die Analyse wichtigen Umstand. Wenn man das zugesetzte essigsaure und oxalsaure Ammoniak durch Glühen verjagen will, so tritt gegen Ende der Operation ein so lebhaftes Abbrennen ein, dass selbst beim Bedecken des Gefässes mit einem Trichter nicht immer Verluste vermieden werden können.

Es ist schwierig, die Bildung des natürlichen Manganüberoxyds zu erklären, das nur durch directe Oxydation des Mangans entsteht und das wir in unseren Laboratorien nur durch Zersetzung der Mangansäure und des salpetersauren Mangans erhalten können. Nach dieser Analyse möchten wir glauben, dass der Braunstein vorzugsweise aus Nitrat entstanden sei, um so mehr, als neutrales und saures sal-

*) Unsere Analyse giebt den Gehalt des Braunsteins an Salpetersäure nicht genau an, weil der Braunstein ausserordentlich dicht und folglich schwer auszuwaschen ist. Berechnet man dagegen die Salpetersäure aus der Menge des Stickstoffs, der dem aus den Braunstein erhaltenen Sauerstoff beigemengt ist, so findet man, dass dieser Braunstein wenigstens 1,2 p.C. Salpetersäure enthalten muss.

petersaures Mangan, in Wasser gelöst und im verschlossenen Gefäss auf ungefähr 150° erhitzt, schwarzes Superoxyd absetzt, welches spiegelnd, warzenförmig wie gewisse Braunsteinsorten, aber keineswegs krystallinisch ist. Dieser von de Senarmont gemachte und von uns wiederholte Versuch macht unsere Ansicht sehr warscheinlich.

Bei Verbrennungsversuchen mit dem Sauerstoff im Momente wo er sich entwickelte, erhielten wir mehrmals mit einer gewissen Sorte Braunstein sehr heftige Explosionen, die wir uns nur durch die Anwesenheit zufällig vorhandener oder in betrügerischer Absicht beigemengter organischer Substanzen erklären können. Es ist daher rathsam, das Gasgemenge aus einem noch unbekannten Braunstein stets in einem kleinen Glase zu probiren.

LIII.
Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlorüre.

Von

P. P. Deherain.

(Compt. rend. t. LII, p. 734 u. t. LIV, p. 724.)

1) *Chlorzink.* Wenn man nach Persoz und B. Kane Chlorzink und Ammoniak zusammenbringt, entstehen zwei Verbindungen, welche getrocknet die Formeln $ZnCl, 2NH_3$ und $ZnCl, NH_3$ haben; die letztere Verbindung verliert beim Glühen die Hälfte ihres Ammoniaks und wird zu $2ZnCl, NH_3$. Jeder dieser Verbindungen entspricht ein Chlorsalz, das man durch Auflösen der Ammoniakverbindung in Salzsäure erhält:

1) $ZnCl, 2NH_3 + 2HCl = ZnCl, 2NH_4Cl$.

2) $ZnCl, NH_3 + HCl = ZnCl, NH_4Cl$.

3) $2ZnCl, NH_3 + HCl = 2ZnCl, NH_4Cl$.

Das Salz Nr. 2 ist schon von J. Pierre beschrieben, die beiden anderen waren noch unbekannt. Nr. 1 krystal-

lisirt in gezähnten Nadeln, Nr. 3 bald in perlglänzenden Blättchen, bald in schönen zugespitzten Nadeln.

2) *Zinnchlorid.* Behandelt man die nach H. Rose beim Ueberleiten von Ammoniak über wasserfreies Zinnchlorid entstehende Verbindung $SnCl, NH_3$ mit Salzsäure, so löst sie sich beim Erwärmen und man erhält schöne durch Würfelflächen abgestumpfte Oktaëder der Verbindung $SnCl_2, NH_4Cl$ (Lewy's Zinnchlorid-Chlorammonium).

3) Wasserfreies *Antimonchlorür* giebt nach Rose beim Schmelzen in einem Ammoniakstrom die schwarze, sehr harte, wenig flüchtige und sehr beständige Verbindung, $SbCl_3, NH_3$, und diese giebt mit Salzsäure eine in langen weissen Nadeln krystallisirende Verbindung; diese ist sehr zerfliesslich, sehr unbeständig und hat die Formel $SbCl_3, NH_4Cl$.

Leitet man das Ammoniak bis in das schmelzende Antimonchlorür hinein oder über schmelzendes Antimonchlorid hinweg, so entsteht die zweite Verbindung $SbCl_3, 2NH_3$, sie ist weisslichgelb, krystallinisch, sehr beständig und giebt mit Salzsäure die Verbindung $SbCl_3, 2NH_4Cl$, welche von Jacquelin schon direct durch Zusammenbringen von Antimonchlorür mit Chlorammonium erhalten worden ist.

4) *Antimonchlorid* giebt mit Ammoniak auch zwei Verbindungen; die eine ist roth, wenig flüchtig, unbeständig und schwierig rein darzustellen; sie hat nach Rose die Formel $SbCl_5, 2NH_3$, während ich nach meinen Analysen und der Einwirkung der Salzsäure ihr die Formel $SbCl_5, 3NH_3$ geben möchte. Die Chlorwasserstoffverbindung $SbCl_5, 3NH_4Cl = SbCl_5, 3NH_3 + 3HCl$ krystallisirt in rothen sechsseitigen Blättern.

Beim Glühen der Verbindung $SbCl_5, 3NH_3$ destillirt eine Flüssigkeit, die zu nadelförmigen Krystallen erstarrt, und diese scheinen $SbCl_3, NH_4Cl$ zu sein; gleichzeitig sublimiren in der Retorte rothe Blätter von $SbCl_5, 3NH_4Cl$. Man erhält dieses Salz auch in rothen hexagonalen Blättern beim Verdunsten der von der Schwefelwasserstoffbereitung aus Salzsäure und Schwefelantimon zurückbleibenden Flüssigkeit mit Chlorammonium.

Das Antimonchlorür in der erwähnten Flüssigkeit ver-

ändert seine Farbe auch beim Stehen an der Luft und wird roth, indem sich wahrscheinlich Chlorid bildet:

$$SbCl_3 + 2HCl + 2O = SbCl_5 + 2HO.$$

Wenn man Ammoniak in Antimonchlorid leitet, muss man die Retorten abkühlen, weil beim Erhitzen sich die Verbindung $SbCl_5, 3NH_3$ zersetzt und man nur $SbCl_5, 2NH_3$ erhält.

Neben der rothen $3NH_3$ enthaltenden Verbindung entsteht eine weisse flüchtige Verbindung in der Vorlage, welche die Formel $SbCl_5, 4NH_3$ zu haben scheint; sie giebt mit Salzsäure ein schönes röthlichgelbes in Würfeln und Oktaëdern krystallisirendes Salz $SbCl_5, 4NH_4Cl$. Dasselbe entsteht auch durch Behandlung des Antimonchlorids mit Salmiak oder besser durch Auflösen von $SbCl_3, NH_3$ in Wasser, Abfiltriren des weissen Niederschlags und Verdampfen der Flüssigkeit.

5) Wenn man einen Strom trocknen Chlors über metallisches *Wismuth* gehen lässt, das man in einer grünen Glasretorte bis zum Schmelzen erhitzt hat, so entsteht ein schwarzer, wenig flüchtiger Körper, der nach Weber die Formel $BiCl_2$ hat. Meine Analysen bestätigten diese Zusammensetzung, führen mich aber darauf, die Formel zu verdoppeln und Bi_2Cl_4 zu schreiben.

Wenn man dieses schwarze Chlorür erhitzt, so erhält man $BiCl_3$ und metallisches Wismuth wie auch Weber gefunden hatte, gleichzeitig bildet sich aber ein graues krystallinisches Pulver, das ich anfangs schwierig rein erhielt, später aber als ein Oxychlorür von der Formel $BiClO_3$ erkannte (es bildet Wasser mit Wasserstoff). Es ist diess also Chlorür $Bi_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$, in welchem 3 Aeq. Cl durch 3 Aeq. O ersetzt sind: $Bi_2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\\O\\O\end{matrix}\right.$.

Das schwarze Chlorür Bi_2Cl_4 verbindet sich nicht mit Chlorüren.

Will man das schwarze Chlorür durch Einwirkung von

Chlor in weisses Chlorür umwandeln, so erhält man ein intermediäres, noch nicht beschriebenes Chlorür Bi_3Cl_8; dasselbe ist röthlichgelb, verbindet sich nicht mit den Chlorobasen und zerfällt in der Hitze in Chlor, schwarzes und weisses Chlorür: $Bi_3Cl_8 = Cl + Bi_2Cl_4 + BiCl_3$.

Das weisse Chlorür $BiCl_3$ verbindet sich gut mit den Chlorobasen, und ich werde es desshalb chlorowismuthige Säure (*acide chlorobismeux*) nennen, die noch nicht isolirte Verbindung $BiCl_5$ Chlorowismuthäure (*acide chlorobismique*), analog der Chlorantimonsäure $SbCl_5$.

Die chlorowismuthige Säure giebt mit Ammoniak drei Verbindungen, die man durch schwaches Erhitzen der Säure in einem trocknen Ammoniakgasstrom erhält. Das Gefäss enthält nach beendigter Reaction eine rothe Substanz, die mit einer grünen gemischt ist, beides sind Verbindungen des $BiCl_3$ mit Ammoniak, welche schwer zu trennen sind; in der Vorlage ist eine dritte flüchtigere Verbindung.

Die rothe, ziemlich beständige Verbindung schmilzt in der Wärme und krystallisirt beim Erkalten; sie hat die Zusammensetzung $2BiCl_3, NH_3$. Mit Salzsäure verbindet sie sich und giebt damit ein in zerfliesslichen Nadeln krystallisirendes Chlorsalz $2BiCl_3, NH_4Cl$.

Die grüne Substanz konnte nicht in zur Analyse genügend reinem Zustande erhalten werden, dagegen giebt sie mit Salzsäure eine sehr leicht zu reinigende, schon von Jacquelin beschriebene Verbindung

$$BiCl_3, 2NH_4Cl = BiCl_3, 2NH_3 + 2HCl.$$

Dieses Salz krystallisirt in sechsseitigen Blättern und gleicht vollkommen dem entsprechenden Antimonsalze $SbCl_3, 2NH_4Cl$, mit welchem es nach Dufrenoy isomorph ist.

Die flüchtige Verbindung des $BiCl_3$ mit Ammoniak ist sofort nach ihrer Bereitung rein. Die Analyse führt zur Formel $BiCl_3, 3NH_3$. Mit Salzsäure giebt dieselbe das schon von Arppe beschriebene in schönen rhombischen Blättern krystallisirende Chlorosalz $BiCl_3, 3NH_4Cl$.

Man kann in diesem Chlorosalz das Chlorammonium durch Chlornatrium oder Chlorkalium ganz oder theilweise ersetzen, ohne dass sich die Krystallform ändert.

Hinsichtlich der Classification dieser Verbindungen von

Chlorüren mit Ammoniak ist folgendes zu bemerken. Ebenso wie die Amide Wasser aufnehmen können und damit die entsprechenden Oxysalze bilden, ebenso besitzen die ammoniakhaltigen Chlorüre die Eigenschaft, Chlorwasserstoffsäure zu binden, und dadurch in die entsprechenden Chlorosalze überzugehen.

Diese Reaction berechtigt zur Annahme einer neuen Gruppe in der Classe der Amide, den *Chloramiden*, für diese beschriebenen Verbindungen, wogegen jedoch ihre Zusammensetzung spricht. Während die sauerstoffhaltigen Amide durch Ammoniak repräsentirt werden können, in welchem 1 Aeq. H durch ein sauerstoffhaltiges Radical ersetzt ist, können die Chloramide nicht ebenso formulirt werden, denn sie enthalten Ammoniak und das Chlorür.

Es ist übrigens bekannt, dass gewisse Salze Ammoniak binden können, und viele Chemiker stellen desshalb die Ammoniakchlorüre mit den ammoniakhaltigen Sulfaten, Nitraten etc. zusammen.

LIV.
Ueber Verbindungen von Chromoxyd mit elektropositiven Oxyden

macht J. Persoz (*Compt. rend. t. LIII, p.* 69) folgende Mittheilungen:

Die in der Glühhitze zersetzbaren chromsauren Metallsalze, wie die Verbindungen der Chromsäure mit den Oxyden von Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Cadmium, Cer, Uran, geben beim Glühen in geeigneter Temperatur für sich oder mit den Nitraten der genannten Metalle bestimmte Verbindungen von Chromoxyd mit dem Oxyde dieser Metalle. Um diese Verbindungen von fremden Substanzen und einem etwa vorhandenen Ueberschuss des Oxydes zu befreien, pulverisirt man die geglühte Masse und behandelt sie wiederholt mit concentrirter, kochender Salzsäure, bis ein Tropfen der klaren Flüssigkeit keinen Rückstand mehr auf Platinblech lässt. Man decantirt als-

dann die Flüssigkeit und trocknet den Niederschlag in der Schale, da er sich nur klar filtriren lässt so lange Säure oder Salze enthaltendes Wasser zugegen ist; eine Eigenschaft, welche alle diese Verbindungen besitzen.

Chromoxyd-Kupferoxyd. Die Existenz dieser Verbindung ist vom Verf. schon *Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *sér. t. XXV.* angeführt worden. Glüht man das dreibasische chromsaure Kupferoxyd, wie es Gerhardt, Malaguti und Sarzeau beschrieben haben, so verliert es einen Theil seines Sauerstoffs (das Vol. des entwickelten Sauerstoffs ist gleich der Hälfte des in der Chromsäure vorhandenen) und hinterlässt eine pulvrige Masse, aus der kochende Salzsäure 5 Aeq. Kupferoxyd auszieht, während unlösliches $Cr_2O_3 + CuO$ zurückbleibt.

Die intensive Farbe, sowie die ausserordentliche Zertheilung und grosse Beständigkeit dieses Körpers gegen die kräftigsten Agentien liessen hoffen, dass derselbe Verwendung im Zeugdruck, sowie in der Oel- und Porcellanmalerei finden könne. Als der Verf. eine grössere Menge der Verbindung darstellen wollte, erhielt derselbe aber beim Glühen von dreibasisch-chromsaurem Kupferoxyd und Auskochen des Glührückstandes mit Salzsäure nicht mehr eine schwarze amorphe Substanz wie oben, sondern eine metallisch aussehende, krystallinische Substanz, welche sehr ähnlich dem Bleiglanz ist. Friedel untersuchte dieselbe und fand, dass sie deutliche dreiseitige Tafeln bildet, die dem oktaëdrischen System anzugehören scheinen, die aber wegen ihrer geringen Dicke nicht näher untersucht werden konnten. Einige Krystalle zeigten unter dem Mikroskop rothen Reflex, sehr dünne Tafeln waren grün durchscheinend. Bei der Analyse fand Persoz, dass die neue Verbindung auf dieselbe Menge Chromoxyd zwei Mal mehr Kupferoxyd enthält als das oben beschriebene Product; er untersuchte daher zur Aufklärung dieser Abweichungen das angewandte dreibasisch-chromsaure Kupferoxyd, fand dieses aber richtig zusammengesetzt, dagegen zeigte sich, dass, während bei dem oben erwähnten Versuch 5 Aeq. Kupferoxyd durch Salzsäure ausgezogen werden konnten: $2(Cr_2O_3, 3CuO) = Cr_2O_3, CuO + 5CuO + 3O$, in letzterem Falle nur 4 Aeq.

CuO in Lösung gingen und 2 Aeq. mit 1 Aeq. Cr_2O_3, zur unlöslichen Verbindung zusammengetreten waren. Diese verschiedenen Resultate hatten aber darin ihren Grund, dass der Verf. früher immer in Muffeln, also bei Gegenwart von Luft geglüht hatte, während bei letzterem Versuche in einem geschlossenen Tiegel die Zersetzung vorgenommen wurde und hierbei durch die reducirenden Gase ein Theil des Kupferoxyds reducirt wurde, wie diess auch die Analyse nachwies. Es wurde nämlich der Sauerstoff bestimmt, welchen das Product absorbiren kann, die Menge des Wassers, welche beim Ueberleiten von trocknem Wasserstoff über die glühende Substanz entsteht, die Menge des Kupferoxyds nach der Oxydation mit Salpetersäure und endlich die Menge des Chromoxyds. Diese Bestimmungen führten darauf, die Existenz einer Chromoxyd-Kupferoxydulverbindung von der Formel Cr_2O_3, Cu_2O anzunehmen, die allemal entsteht, wenn dreibasisch-chromsaures Kupferoxyd in einem bedeckten Tiegel oder im Kohlenfeuer geglüht wird. Ihre Entstehung zeigt folgende Gleichung:

$$2(CrO_3, 3CuO) + 4CO = Cr_2O_3, Cu_2O + 4CuO + 4(CO + O).$$

Vielleicht führt diese abwechselnde Bildung einer Kupferoxydul- oder Oxydverbindung unter so wenig verschiedenen Umständen auf die Erklärung mancher Erscheinungen wie sie sich in der Technik bei Arbeiten auf trocknem Wege zeigen.

Der Verf. erwähnt dann noch, dass Onfroy mit der neuen Chrom-Kupferverbindung, sowie mit Gemischen mit anderen Farben gelungene Versuche im Grossen gemacht hat, behufs ihrer Anwendung im Zeugdruck, und sich dabei des Eiweiss als Befestigungsmittel bediente. Auch das Chromoxyd-Manganoxydul eignet sich wegen seiner schönen braunen Farbe zu gleichem Zwecke. Salvétat hat sich auch von der Anwendbarkeit dieser neuen Verbindung in der Thonwaarenfabrikation überzeugt; sie gestatten auch in Gemischen mit gewissen Mengen anderer gefärbter Oxyde diese so fein zu zertheilen, wie es durch gewöhnliche Mittel nur schwer möglich ist.

LV.

Ueber eine neue Art der Bildung des Aethylens und einiger verwandter Verbindungen.

Von

A. Boutlerow.

(Compt. rend. t. LIII, p. 247.)

Als ich versuchte, das Aethylen durch Zersetzung des Jodmethylens $ЄH_2J_2$ mittelst Natriumamalgam oder anderer Metalle zu isoliren, erhielt ich Resultate, welche von Interesse zu sein scheinen.

Wenn man Methylenjodür mit Kupfer und Wasser bei 100° in zugeschmolzener Röhre erhitzt, so bildet sich Kupferjodür und es entwickelt sich ein Gemenge von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe $Є_nH_{2n}$. Das Gas wurde durch Kali von Kohlensäure befreit und dann mit Brom behandelt; hierbei verschwanden 85 Volproc. und es bildete sich eine ölige Flüssigkeit, ein Gemenge von Bromüren, die fractionirt destillirt wurden. Der grösste Theil der Flüssigkeit ging bei 131 bis 132° über, und der Siedepunkt stieg endlich bis 180° und selbst darüber.

Das bei 131—132° übergehende Product war reines Aethylenbromür von 2,179 spec. Gew. Der wenigst flüchtige Theil war ein Gemenge von Aethylenbromür mit zusammengesetzteren Bromüren $Є_nH_{2n}Br_2$.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich bei Einwirkung von Kupfer und Wasser auf Methylenjodür, $ЄH_2J_2$, kein Aethylen bildet. Das Molekül $ЄH_2$, welches in Freiheit gesetzt wird, verdoppelt sich, um Aethylen und höhere Kohlenwasserstoffe zu bilden. Auch ist es nach diesen Versuchen zweifelhaft, ob Aethylen im freien Zustande existiren kann. Das Aethylen und seine höheren Homologen sind damit polymer. In allen Fällen ist die beschriebene

Methylen

Thatsache ein interessantes Beispiel molekularer Complication, hervorgebracht auf synthetischem Wege. Indem man das Jodmethylen in Aethylen umwandelt, verdoppelt man das Molekül seines Radicals, und kann mit dem so entstandenen Aethylen Alkohol, die erste Quelle für die Methylenverbindungen, regeneriren.

LVI.
Ueber die Oxäthylenbasen.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LIII, p. 338.)

Ich habe vor einiger Zeit*) gezeigt, dass sich das Aethylenoxyd direct mit Ammoniak verbindet und damit sauerstoffhaltige Basen bildet, welche nach Art ihrer Entstehung und ihrer Molekularstructur weit von den eigentlichen zusammengesetzten Ammoniaken abweichen. A. a. O. habe ich die Existenz zweier solcher Basen beschrieben; die erste durch Verbindung von 2 Mol. Aethylenoxyd mit 1 Mol. Ammoniak, die zweite aus 3 Mol. Aethylenoxyd und 1 Mol. Ammoniak entstehend. Nunmehr habe ich diese Reihe vervollständigt.

Verdampft man das Product der Reaction von Ammoniak auf Aethylenoxyd im Wasserbade und sättigt den syrupdicken Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man, wie ich zeigte, ein Gemenge von Hydrochloraten, welche man durch absoluten Alkohol trennen kann. Das eine von diesen, das *Chlorwasserstoff-Trioxäthylenamin*, $[(\text{Ɵ}_2H_4\text{Θ})NH_3]HCl$, ist unlöslich. Aus der alkoholischen Lösung habe ich als Platindoppelsalz die Verbindung der Base *Dioxäthylen* gefällt: $[(\text{Ɵ}_2H_4\text{Θ})_2NH_3]HCl, PtCl_2$.

---

*) Dies. Journ. LXXXI, 94.

Das Salz fällt aus der alkoholischen Lösung nicht vollständig, wenn diese etwas Wasser enthält, wesshalb man bei Anwendung einer concentrirten wässrigen Platinchloridlösung die Ausfällung durch Zusatz von Aether bewirkt. Giesst man den Aether portionenweise zu, so sieht man Ansehen und Natur des Niederschlags sich ändern. An Stelle des erwähnten Platinsalzes, welches in prachtvollen rhombischen Prismen krystallisirt, erhält man schliesslich goldgelbe, perlglänzende, ziemlich leichte Blättchen, welche das Doppelsalz des *Monoxäthylens* sind. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist: $(\mathrm{C_2H_4O, NH_3})\mathrm{HCl, PtCl_2}$.

Die Chlorwasserstoffverbindung dieser Base scheidet sich freiwillig aus dem Gemenge der in absolutem Alkohol löslichen Hydrochlorate bei Verdampfen der alkoholischen Lösung zur Syrupsdicke und Hinstellen an die Luft in kleinen Krystallen aus, die man durch rasches Waschen mit absolutem Alkohol von der dicken Mutterlauge befreit. Die Krystalle sind alsdann vollkommen farblos, schmelzen unter 100° zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit und haben die Formel $(\mathrm{C_2H_4O, NH_3})\mathrm{HCl}$.

Die Base Monoxamelenin, $\mathrm{C_5H_{10}O, NH_3}$, correspondirend dem Monoxäthylenamin, ist identisch oder isomer mit dem Cholin Strecker's aus der Galle. Vielleicht könnte man das Cholin erhalten durch Behandlung des Amylens mit Ammoniak. Ich habe einige Versuche über diesen Gegenstand gemacht. Hierbei sei erwähnt, dass Strecker schon auf die Analogien aufmerksam machte, welche zwischen dem Cholin und den Oxäthylenbasen zu existiren scheinen.

Das Chlorwasserstoff-Monoxäthylenamin entsteht gleichzeitig mit dem Chlorwasserstoff-Dioxäthylen durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Einfach-Chlorwasserstoffglykol (Glykolchlorhydrin).

$$\mathrm{C_2H_5ClO + NH_3 = [(C_2H_4O, NH_3)HCl.}$$

$$\mathrm{2(C_2H_5ClO) + 2NH_3 = [(C_2H_4O)_2, NH_3]HCl + NH_3, HCl} \text{ etc.}$$

Um beide Körper auf einander wirken zu lassen schliesst man sie in einen sehr starken Kolben ein und erhitzt diesen während einigen Stunden im Wasserbade. Nach beendigter Reaction verdampft man die Flüssigkeit

zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, wobei Salmiak ungelöst bleibt. Die gelösten Chlorwasserstoffverbindungen werden, wie oben angegeben, getrennt.

Chlorwasserstoff-Trioxäthylamin, welches hierbei auch entstehen könnte, habe ich nicht nachweisen können.

Das Trioxäthylenamin kann leicht mittelst Silberoxyd aus der Lösung des Chlorwasserstoffsalzes isolirt werden, indem man einen Ueberschuss von Silberoxyd vermeidet, weil dieser sich in der freien Base lösen würde. Die Base bleibt beim Verdampfen der Lösung in der Leere als sehr dicker Syrup zurück und besteht vollkommen getrocknet aus $(\text{Є}_2H_4\Theta)_3NH_3$.

Erhitzt man in verschlossenen Röhren im Wasserbade diese Base mit Chlorwasserstoff-Glykol, so scheiden sich bald Krystalle aus einer syrupartigen Flüssigkeit ab, welche unlöslich in Alkohol sind und aus regenerirtem Chlorwasser-Trioxäthylenamin bestehen. Die syrupartige Flüssigkeit enthält *Tetroxäthylenamin* $(\text{Є}_2H_4\Theta)_4NH_3$.

Fügt man zu der alkoholischen Flüssigkeit eine alkoholische Platinchloridlösung, so fällt eine dicke orangegelbe Flüssigkeit, die bald zur krystallinischen Masse wird. Man löst diese Krystalle in sehr wenig Wasser, setzt absoluten Alkohol und dann Aether zu und erhält alsdann schöne dunkel-goldgelbe Blättchen von der Zusammensetzung $(\text{Є}_2H_4\Theta)_4, NH_3, HCl, PtCl_2$.

Das Chlorwasserstoff-Tetroxäthylenamin enthält alle Elemente des Trioxäthylenamin und des Einfach-Chlorwasserstoffglykols:

$$\text{Є}_2H_5Cl\Theta + (\text{Є}_2H_4\Theta)NH_3 = (\text{Є}_2H_4\Theta)_4, NH_3, HCl.$$

Es scheint sich daher in der angegebenen Reaction durch directes Zusammentreten zu bilden.

Das regenerirte Trioxäthylenamin ist ohne Zweifel ein secundäres Product, gebildet durch Einwirkung des Trioxäthylens auf das Einfach-Chlorwasserstoffglykol:

$$(\text{Є}_2H_4\Theta)_3NH_3 + \underset{\text{Einfach-Chlorwasserstoffglykol.}}{\text{Є}_2H_5Cl\Theta} = (\text{Є}_2H_4\Theta)_3NH_3, HCl + \underset{\text{Aethylenoxyd.}}{\text{Є}_2H_4\Theta}.$$

Das frei gemachte Aethylenoxyd kann sich mit einem anderen Theil des Trioxäthylens verbinden um Tetroxäthylen zu bilden, wie sogleich gezeigt werden soll.

Fassen wir jedoch zuvor nochmals die Resultate dieser Untersuchung zusammen, es existiren hiernach 4 Oxäthylenbasen:

$(C_2H_4O)NH_3$ Monoxäthylenamin.
$(C_2H_4O)_2NH_3$ Dioxäthylenamin.
$(C_2H_4O)_3NH_3$ Trioxäthylenamin.
$(C_2H_4O)_4NH_3$ Tetroxäthylenamin.

Man kann diese Basen entweder auf den Typus Ammoniak oder den gemischten Typus Ammoniak und Wasser beziehen.

Sie ordnen sich dem Ammoniaktypus (ausser der 4.) unter, wenn man annimmt, dass das zweiatomige Aethylenoxyd ein Atom Wasserstoff vom Ammoniak fixiren kann, um einatomig zu werden:

$$(C_2H_4O)'' + H = (C_2H_5O)'.$$

Nach diesen Hypothesen können die Chlorwasserstoffverbindungen dieser Basen auf folgende Art geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5O)'\\ H_3\end{matrix}\right\}N, Cl; \quad \left.\begin{matrix}(C_2H_5O)_2'\\ H_2\end{matrix}\right\}N, Cl; \quad \left.\begin{matrix}(C_2H_5O)_3\\ H\end{matrix}\right\}N, Cl;$$
$$(C_2H_5O)_4, N, Cl.$$

Man kann sie aber auch vom gemischten Wasser- und Ammoniaktypus ableiten, $\left.\begin{matrix}nH_2\\ H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\ N\end{matrix}$, und dann folgende Formeln für sie annehmen:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\ H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\ N\end{matrix}; \quad \left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\ (C_2H_4)''\\ H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\ N\end{matrix}; \quad \left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\ (C_2H_4)''\\ (C_2H_4)''\\ H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\ N\end{matrix}; \quad \left.\begin{matrix}(C_2H_4)\\ (C_2H_4)\\ (C_2H_4)\\ (C_2H_4)\\ H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\ N\end{matrix}$$

Folgende Thatsachen sprechen für die letztere Anschauungsweise.

Das Aethylenoxyd verbindet sich direct mit dem wasserfreien Trioxäthylenamin bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Stunden, rascher wenn man erwärmt. Auffallenderweise kann diese Vereinigung in mehreren Verhältnissen vor sich gehen: 1, 2, 3 und 4 Mol. Aethylenoxyd können

1 Mol. wasserfreies Trioxäthylenamin binden und damit mehr und mehr zusammengesetzte sauerstoffhaltige Basen von immer schwächer werdenden basischen Eigenschaften bilden. Sie bläuen aber immer noch geröthetes Lakmus, sättigen Salzsäure und geben damit in absolutem Alkohol lösliche klebrige Verbindungen, welche mit Platinchlorid Doppelsalze bilden. Aber diese letzteren Verbindungen krystallisiren nicht mehr, trocknen in der Leere zu rothen gummiähnlichen Massen ein und sind löslich in schwachem Alkohol, die zusammengesetzteren sind sogar in absolutem Alkohol löslich. Aether fällt sie, und es ist schwer, sie von einander zu trennen, wesshalb ihr Studium wenig anziehend ist. Die Analysen, welche ich gemacht habe, lassen jedoch die Existenz der Polyoxäthylenbasen ausser allem Zweifel. Wir finden hier wieder die auffallende Eigenschaft der zweiatomigen Radicale sich in den Verbindungen anzusammeln.

Ohne auf Details einzugehen, erwähne ich nur, dass ich durch Zusatz von Aethylenoxyd zu Trioxäthylen anfangs Tetroxäthylen erhielt; dieses absorbirt Aethylenoxyd und bildet damit Pentoxäthylen. Die Analyse von Platinsalzen führte nahezu auf folgende Formeln:

$$(\mathrm{C_2H_4O})_5\mathrm{NH_3, HCl, PtCl_2}.$$

$$(\mathrm{C_2H_4O})_7\mathrm{NH_3, HCl, PtCl_2}.$$

Natürlich entstehen bei dieser successiven Aufnahme von Aethylenoxyd immer Gemenge der genannten Polyoxäthylenbasen, welche nur durch fractionirte Fällung der Platinsalze getrennt werden können.

Aus allem geht aber hervor, dass diese Basen, obwohl sie Stickstoff enthalten und alkalisch reagiren, keine zusammengesetzten Ammoniake sind und also nicht vom Ammoniaktypus abgeleitet werden können. Daraus folgt aber, dass es unter den natürlichen sauerstoffhaltigen Basen Körper geben kann, welche keine zusammengesetzten Ammoniake sind, d. h. welche man nicht als durch Substitution entstandene Derivate vom Ammoniak ansehen kann.

LVII.

Ueber das Aethylenplatinchlorür.

Von

P. Griess und C. A. Martius.

(Compt. rend. t. LIII, p. 922.)

Als Zeise (s. dies. Journ. XX, 193) Platinchlorid auf Alkohol einwirken liess, entstand ein Körper, welchem er die Formel

$$C_2H_4Pt_2Cl_2$$

gab, die er durch Analysen der Doppelverbindungen dieses Chlorürs mit anderen Chlorüren controlirte. So ist z. B. nach Zeise die Kaliumverbindung zusammengesetzt:

$$C_2H_4Pt_2Cl_2, KCl,$$

ähnlich die Chlorammoniumverbindung. Endlich hat Zeise auch gefunden, dass sich seine Platinverbindung direct mit Ammoniak verbindet unter Bildung des Körpers

$$C_2H_4Pt_2Cl_2, NH_3.$$

Liebig hat die Formeln Zeise's bestätigt, jedoch über die Constitution dieser Verbindungen gleichfalls keine bestimmten Angaben gemacht. Wir haben daher diese Körper aufs Neue dargestellt und untersucht.

Zunächst wollten wir über die Natur des Gases, welches so leicht unter verschiedenen Umständen aus den Verbindungen Zeise's entweicht, klar werden, und erhitzten zu dem Zweck das Kalisalz bis gegen 200°, während das Gas durch eine Lösung von Brom in Wasser strich. Wir erhielten eine ölige Flüssigkeit, von der es leicht war, die Identität mit *Aethylendibromür* nachzuweisen. Die Entwickelung des Gases scheint daher nach folgender Gleichung vorzugehen:

$$C_2H_4Pt_2Cl_2, KCl = Pt_2Cl_2 + KCl + C_2H_4.$$

Die Entwickung von ölbildendem Gas, sowie die Analyse mehrerer von uns dargestellter Salze bestätigt die von Zeise aufgestellten Formeln, sie stimmen dagegen nicht

mit Liebig's Ansicht, welcher die Existenz der Gruppe $(C_2H_5)_2O$ in diesen Verbindungen annimmt.

Wir haben ferner Verbindungen des *Aethylenplatinchlorürs* (wie wir vorschlagen die Verbindung Zeise's zu nennen) mit einigen ein- und zweiatomigen organischen Basen und ihren Chlorüren dargestellt.

Die so erhaltenen Körper können in 2 Reihen aufgestellt werden, welche in einiger Beziehung stehen zu gewissen Classen von Verbindungen, welche das Platinchlorür mit diesen Basen bildet. Betrachtet man das Aethylenplatinchlorür als das Chlorür eines einatomigen Radicals

$$(C_2H_4Pt_2Cl)Cl,$$

so ergeben sich sehr einfache Beziehungen zwischen den Verbindungen des Platinchlorürs und denen des Aethylenplatinchlorürs.

Verb. des Platinchlorürs.	Verb. des Aethylenplatinchlorürs.
I. Reihe.	
$PtCl$.	$(C_2H_4Pt_2Cl)Cl$.
$NH_4Cl, PtCl$.	$NH_4Cl, (C_2H_4Pt_2Cl)Cl$.
$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl, PtCl$.	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl(C_2H_4Pt_2Cl)Cl$.
$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2, 2PtCl$.	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2, 2((C_2H_4Pt_2Cl)Cl)$.
II. Reihe.	
$\left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$.	$\left.\begin{matrix}H_3\\(C_2H_4Pt_2Cl)\end{matrix}\right\}NCl$.
$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$.	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\\C_2H_4Pt_2Cl\end{matrix}\right\}NCl$.
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\\Pt\end{matrix}\right\}NCl$.	$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H_2\\C_2H_4Pt_2Cl\end{matrix}\right\}NCl$.
$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\Pt\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$.	$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)\\H_2\\C_2H_4Pt_2Cl\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$.

Die Verbindungen des Aethylenplatinchlorürs mit Ammoniak und Chlorammonium sind schon von Zeise beschrieben worden, die übrigen sind neu, ebenso wie die meisten Verbindungen des Platinchlorürs. Fast alle krys-

tallisiren sehr gut, sind aber noch nicht vollständig von uns untersucht. Eine Beobachtung namentlich scheint die ausgesprochene Ansicht über die Beziehungen zwischen den Verbindungen des Aethylenplatinchlorürs und des Platinchlorürs zu bestätigen.

Kocht man nämlich eine wässrige Lösung des sehr löslichen Körpers $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2, (C_2H_4Pt_2Cl)Cl$, so entwickelt sich viel Gas, während sich schwer lösliche schöne gelbe Nadeln, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_4\\Pt_2\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, abscheiden. Diese Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2, 2((C_2H_4Pt_2Cl)Cl) =$$

$$= \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_4\\Pt_2\end{matrix}\right\}N_2Cl_2 + 2(C_2H_4) + 2HCl + 2PtCl.$$

Schliesslich bemerken wir noch, dass die Verbindungen des Aethylengases mit Kupferchlorür und anderen Metallsalzen, welche Böttger, Berthelot u. A. beobachtet haben, sich den Aethylenplatinchlorürverbindungen zur Seite stellen. Wir werden versuchen, ob es möglich ist, die letzteren Körper direct durch Einwirkung von ölbildendem Gas auf Platinchlorür zu erhalten.

Vorstehende Arbeit ist im Laboratorium von Hofmann zu London gemacht worden.

LVIII.
Ueber das Aethylensulfür und eine Verbindung desselben mit Brom.

Von

J. M. Crafts.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. t. LIV, p. 1277.*)

Beim Stehen eines Gemenges aus alkoholischer Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Aethylenchlorür erhielten

bekanntlich Loewig und Weidmann einen amorphen Niederschlag, der sich beim Destilliren zersetzt. Sie nannten denselben Aethylensulfür, und erklärten seine Bildung durch Annahme einer Verbindung C_2H_4S, K_2S, welche an der Luft zersetzt werde.

Ich wurde von Würtz veranlasst, die Einwirkung von Brom auf das Aethylensulfür zu untersuchen, und stellte mir dasselbe auf dieselbe Weise dar, verwendete aber statt des Chlorürs das leichter durch Einfach-Schwefelkalium zersetzbare Aethylenbromür und erhielt durch augenblickliche Ersetzung des Broms durch Schwefel eine besser charakterisirte Verbindung, als die der erwähnten Forscher.

Die Reaction geht unter bedeutender Wärmeentwickelung vor sich, und ein grosser Theil des Bromürs wandelt sich in einen weissen Körper um, der sehr löslich in Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff ist. Dieser Körper destillirt gegen 200° und verdichtet sich in Form weisser Krystalle, wovon die letzten Antheile durch eine kleine Menge einer öligen Flüssigkeit durchtränkt sind, die sich in der Wärme unter Zurücklassung von Kohle zersetzt.

Die durch Waschen mit Aether von dieser Flüssigkeit befreiten Krystalle haben die Formel C_2H_4S d. i. *Aethylensulfür*. Dies ist ein fester Körper, der ein wenig flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur ist, bei 199—200° ohne Zersetzung destillirt und bei 112° krystallinisch erstarrt. Er ist löslich in Aether, Alkohol und besonders Schwefelkohlenstoff. Letztere Lösung hinterlässt ihn in schönen schiefen rhombischen Prismen, welche von Friedel gemessen worden sind (s. *Compt. rend. t. LIV, p.* 1278).

Das Aethylensulfür verbindet sich nicht mit Ammoniak weder in wässriger und alkoholischer Lösung, noch wenn man es im trocknen Gase destillirt. Es wird von Chlor unter Salzsäureentwickelung angegriffen, ich konnte jedoch die Producte der Reaction nicht isoliren.

Mit Brom verbindet es sich direct ohne Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und Bildung von $C_2H_4SBr_2$; es ist diess das *Bromür des Aethylensulfürs*, dasselbe ist gelb

und fast unlöslich in Aether oder Schwefelkohlenstoff. Es zieht mit Begierde Wasser aus der Luft an und verwandelt sich damit in weisse Krystalle; dasselbe findet statt beim Erwärmen des Bromürs mit ein wenig Wasser, wobei dann im Wasser viel Bromwasserstoffsäure ist.

Die entstandenen Krystalle enthalten weniger Brom als das Bromür, lösen sich vollständig in einer grösseren Menge Wasser und geben, wenn man aus der Lösung durch Silberoxyd die freigewordene Bromwasserstoffsäure wegnimmt, beim Abdampfen des Filtrats einen neutralen in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper C_2H_4SO. Das Brom ist in demselben also einfach ersetzt durch Sauerstoff.

Es sei bemerkt, dass das Bromür des Aethylensulfür keine Analogie zeigt mit dem Körper $C_2H_4SCl_2$, welchen Guthrie durch Einwirkung von Schwefelchlorid auf Aethylen erhielt.

Da es von Interesse war, das Aethylensulfür zu vergleichen mit der isomeren Verbindung, welche beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aldehyd entsteht, so stellte ich diese nach der Methode von Weidenbusch dar. Folgende Beobachtungen sind mit Krystallen gemacht, die einmal destillirt und durch Waschen mit Alkohol von den Zersetzungsproducten befreit waren. Ich schlage vor, den Körper in Beziehung auf seinen Ursprung *Aethylidensulfür* zu nennen.

Wenn man ihn schmilzt und erkalten lässt, so bleibt die Temperatur einen Augenblick stationär auf 95°, während sich krystallinische Blätter absetzen, dann wird die Masse weich und erst bei 70° fest.

Das Aethylidensulfür beginnt bei 205° zu destilliren, die Temperatur steigt bis 260°, wo sich alsdann ein Theil zersetzt. Aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff scheidet es sich in sehr feinen Nadeln aus, welche nach Friedel gerade rhombische, gewöhnlich sehr lange Prismen sind, leicht der Länge nach spaltbar und im polarisirten Licht zwei symmetrische Systeme von Ringen zeigen (s. *Compt. rend. t. LIV, p.* 1279).

Hieraus folgt, dass diese zwei isomeren Sulfüre wesentlich verschieden sind in ihren physikalischen Eigenschaften, und ich glaube gezeigt zu haben, dass sie durch chemische Agentien keine identischen Producte geben.

LIX.
Neue Untersuchungen über das Aethylenoxyd.

Von
Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LIV, p. 277.)

Wenn man gleiche Aequivalente von abgekühltem Brom und von Aethylenoxyd mischt und die Mischung in einer zugeschmolzenen Röhre, die umgeben ist von einer Kältemischung, sich selbst überlässt, so ist sie des anderen Tags in Krystalle umgewandelt, die mit einer dicken rothen Flüssigkeit durchdrungen sind. Man lässt die Flüssigkeit abtropfen und trocknet die Krystalle zwischen porösen Steinen. Sie bilden grosse rubinrothe Prismen, klein krystallinisch oder zerdrückt sehen sie orangegelb aus, schmelzen bei 65° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die zur rothen krystallinischen Masse erstarrt, bei 95° ins Sieden kommt und einen orangegelben Dampf giebt, welcher beim Erkalten die unveränderte rothe Masse liefert. Als Rückstand der Destillation bleibt eine kleine Menge einer dicken, wenig gefärbten Flüssigkeit, ohne Zweifel ein Zersetzungsproduct. Die Krystalle entwickeln in gewöhnlicher Temperatur deutlich Dampf und verändern, obwohl langsam, in einer zugeschmolzenen Röhre ihren Ort; sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, riechen scharf und sind eine einfache Verbindung von Aethylenoxyd mit Brom, ein Oxybromür von der Formel: $\left.\begin{matrix}C_2H_4O\\C_2H_4O\end{matrix}\right\}Br_2$.

Diese Verbindung ist in mehr als einer Hinsicht bemerkenswerth.

Zuerst zeigt sie die directe Verbindung des Broms mit einem sauerstoffhaltigen Körper, eine Reaction seltener Art; ich erinnere an Kekulé's Umwandlung der Fumar- und Maleïnsäure in Bibromosuccinsäure durch Zufügen von Brom.

Dann zeigt die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4O \\ C_2H_4O \end{matrix}\right\} Br_2$, dass sich das Aethylenoxyd im Augenblick der Verbindung mit Brom verdoppelt, denn es ist unmöglich, die Existenz einer Verbindung C_2H_4OBr anzunehmen. Ich weiss wohl, dass Guthrie durch Zufügen von Amylen zu Einfach-Chlorschwefel einen Körper von der Formel $C_5H_{10}SCl$ erhielt, und dass man diesen als ein Analogon des Aethylenoxydbromürs ansehen kann, aber ich habe schon vorgeschlagen, die Formel Guthrie's zu verdoppeln und werde die Verdoppelung der Formel des Bromürs durch seine Reactionen rechtfertigen.

Das Brom ist nur schwach mit dem Aethylenoxyd verbunden, woher ohne Zweifel die rothe Farbe und der scharfe Geruch der Verbindung rührt. Die Verbindung giebt bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder gewissen Metallen ihr Brom unter Freiwerden des sauerstoffhaltigen Körpers ab, wozu sich namentlich Quecksilber gut eignet. Dasselbe entfärbt in einer Röhre mit dem Bromür zusammengebracht letzteres nach 24 Stunden unter Bildung von Bromquecksilber und einer flüchtigen Flüssigkeit, die von demselben im Oelbade abdestillirt werden kann. Sie ist, über frisch geschmolzenem Kalihydrat rectificirt, bei gewöhnlicher Temperatur farblos, riecht schwach aber angenehm, erstarrt bei niederer Temperatur zu einer bei $+ 9^0$ wieder schmelzenden krystallinischen Masse; siedet bei 102^0 und hat die Dichte 1,0482 bei 0^0, sowie eine Zusammensetzung, welche der Formel $C_4H_8O_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_4O \\ C_2H_4O \end{matrix}\right\}$ entspricht. Dieselbe wurde durch Bestimmung der Dampfdichte controlirt, der Versuch gab dafür 3,10, die Rechnung 3,047.

Im Augenblick der Zersetzung der rothen Krystalle durch Quecksilber wird daher nicht Aethylenoxyd, sondern doppeltes Aethylenoxyd oder *Dioxäthylen* frei, was die für das Bromür aufgestellte Formel unterstützt.

Das Dioxäthylen ist eine neue mit dem Aldehyd polymere Verbindung und isomer mit dem gemischten Oxyd oder der Verbindung des Aldehyds mit dem Aethylenoxyd welche ich kürzlich beschrieben habe*); es ist wahrscheinlich der Aether des Diäthylenalkohols

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3 - H_2O = C_4H_8O_2$$

und kann ein Homologon sein des von Boutlerow entdeckten Dioxymethylens. Jedoch zeigt sich eine wesentliche Verschiedenheit zwischen den Reactionen des Dioxymethylens und denen des Dioxäthylens, ein Umstand, der vielleicht von der grösseren molekularen Complication des letzteren herrührt. Ich erinnere, dass man ähnliche Differenzen zwischen dem Aethylenoxyd und dem Amylenoxyd beobachtet hat.

Das Dioxäthylen löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether; es verbindet sich schwierig mit wasserfreier Essigsäure. Als ich es mit dieser Säure mehrere Tage auf 120° erhitzte, erhielt ich beim Destilliren nur einige Tropfen einer über 150° siedenden Flüssigkeit und konnte unverändertes Dioxäthylen aus der Flüssigkeit abscheiden, die unter 130° übergegangen war. Beim Erhitzen des Dioxäthylens mit Ammoniak konnte keine Verbindung erhalten werden.

Kehren wir zurück zu den rothen Krystallen. Das Brom ist in diesen einfach zu dem Doppelmolekül Aethylenoxyd zugetreten, und man kann vermuthen, dass letzteres hier die Rolle des Radicals spielt. Ich wollte dieses Radical in andere Verbindungen einführen und speciell einen Alkohol von der Formel $\left.\begin{matrix} (C_2H_4O)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ darstellen, der dem Bromür $(C_2H_4O_2)_2Br_2$ correspondirte und analog wäre

*) Dies. Journ. LXXXV, 382.

den von Guthrie dargestellten geschwefelten Alkoholen. Ich wendete zu diesem Zwecke das so geeignete essigsaure Silberoxyd an und behandelte damit eine ätherische Auflösung des Bromürs $(C_2H_4O)_2Br_2$; dabei entstand wohl eine augenblickliche und energische Reaction, es konnten aber nur einige Tropfen einer dicken Flüssigkeit erhalten werden, die in höherer Temperatur kochte, und von der man vermuthen könnte, dass sie das dem angewendeten Bromür entsprechende Acetat sei.

Umwandlung des Aethylenoxyds in Alkohol. Als ich eine wässrige Lösung von Aethylenoxyd in ein Natriumamalgam enthaltendes und abgekühltes Gefäss brachte und des anderen Tags die wässrige, alkalische Flüssigkeit destillirte, ging Alkohol über, der über kohlensaurem Natron rectificirt alle Eigenschaften des gewöhnlichen Alkohols zeigte. Ebenso kann sich Wasserstoff direct mit Aethylenoxyd verbinden und es direct in Alkohol umwandeln:

$$C_2H_4O + H_2 = C_4H_6O.$$

Man kennt nur wenige Fälle solcher directer Aufnahme von Wasserstoff. Die Umwandlung des Benzils $C_{14}H_{10}O_2$ in Benzin $C_{14}H_{12}O_2$ (Zinin) und die der Fumar- und Maleïnsäure $C_4H_4O_4$ in Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ (Kekulé) sind die einzigen bekannten Fälle der Art. Ich erinnere, dass es mir vor einigen Jahren nicht gelang das Aldehyd durch directe Zuführung von H in Alkohol umzuwandeln, indem ich es mit Zink und Schwefelsäure zusammenbrachte.

Die wässrige und alkalische Flüssigkeit, von der der Alkohol abdestillirt ist, enthält Glykol und Polyäthylen-Alkohole, welche durch directe Verbindung von Wasser mit ein oder mehreren Molekülen Aethlyenoxyd entstanden sind.

Verbindung des Aethylenoxyds mit Chlorwasserstoffsäure. Nachfolgender Versuch zeigt recht deutlich die basischen Eigenschaften des Aethylenoxyds. Man bringt in 2 mit Quecksilber gefüllte Glocken bei 20° gleiche Vol. Chlorwasserstoffsäure und Aethylenoxyd (letzteres siedet bekanntlich bei + 13°). Mischt man nun beide Gase, so verschwin-

den sie sogleich, gerade wie wenn Ammoniak mit Chlorwasserstoffgas zusammengebracht wird und es entsteht Chlorwasserstoff-Aethylenoxyd oder Chlorwasserstoff-Glykol.

LX.
Umwandlung des Aldehyds in Alkohol.

Von
Ad. Würtz.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. t. LIV, p. 915.*)

In der vorstehenden Abhandlung erwähnte ich, dass es mir nicht gelungen ist, das mit dem Aethylenoxyd isomere Aldehyd durch Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungsmomente in Alkohol zu verwandeln. Gleiche negative Resultate gaben mir neuere Versuche nach abgeänderten Methoden. Dagegen gelang es leicht, mit Hülfe von Natriumamlgam, das Aldehyd in Alkohol umzuwandeln. Der Versuch gelang schon, als ich einfach eine wässrige und verdünnte Aldehydlösung mit Natriumamalgam zusammenbrachte. Das dabei sich bildende Natron verharzt einen Theil des Aldehyds, aber ein anderer Theil verwandelte sich in Alkohol. Die Menge des gebildeten Alkohols ist beträchtlich, sobald man der abgekühlten Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure in kleinen Portionen zusetzt, so dass die Flüssigkeit immer sauer bleibt. In diesem Falle geht die Umwandlung rasch vor sich. Destillirt man das Product nach beendigter Reaction, so findet man keine Spur von Aldehyd. Man kann aus den zuerst übergehenden Producten durch trocknes kohlensaures Kali die Flüssigkeit abscheiden, welche eine beträchtliche Menge Alkohol enthält. Dieser destillirt über, wenn man das Product rectificirt. Gegen das Ende der Destillation aber steigt das Thermometer über 90° und es bleibt eine kleine Menge von Flüssigkeit übrig, welche den Geruch und den Geschmack

des Acraldehyd von Bauer oder des von Lieben durch die Wirkung gewisser Salze auf das Aldehyd erhaltenen Körpers besitzt.

Der erhaltene Alkohol wurde durch Destillation über kohlensaurem Kali und dann über Aetzbaryt rectificirt. Er zeigte den Geruch und den Siedepunkt des gewöhnlichen Alkohols; mit Kalium behandelt, entwickelte er Wasserstoff und gab Kaliumäthylat. Da die Analyse keine genauen Resultate gab, so verwandelte ich ihn in Jodäthyl. Dieses destillirte bei 72—73^0 und gab bei der Analyse C 14,7 und H 3,4, während die Formel $Є_2H_5J$ fordert C = 15,2, H = 3,1. Mit dem erhaltenen Kaliumäthylat zusammengebracht, gab dieses Jodäthyl Jodkalium und Aether.

Es bleibt demnach kein Zweifel, dass Alkohol durch directe Verbindung der Elemente des Aldehyds mit Wasserstoff, wie es sich durch Natriumamalgam entwickelt, gebildet werden kann.

Ich füge dem hinzu, dass ich keine Spur Alkohol erhielt, als ich Aethylenoxyd in ein Gemenge von verdünnter Schwefelsäure mit Zink brachte.

LXI.
Umwandlung der Aldehyde und Acetone in Alkohole.

Von

L. Friedel.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. t. LV, p. 53.*)

Noch ehe dem Verf. die vorstehend beschriebenen Versuche von Würtz über die wirklich gelungene Umwandlung des Aldehyds in Alkohol durch Natriumamalgam bekannt waren, unterwarf derselbe den Benzoylwasserstoff der Einwirkung dieses Amalgams, in der Vermuthung, dass die Umwandlung desselben gelingen müsse, weil der Ben-

zoylwasserstoff nicht wie das Aldehyd durch das entstehende Natron zum Theil verharzt wird. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung.

Wenn man eine Mischung von Benzoylhydrür und Wasser mit Natriumamalgam zusammenbringt, so bemerkt man nach einigen Tagen, dass die obenaufschwimmende Schicht sich nur zum Theil noch mit doppeltschwefligsaurem Natron verbindet. Nachdem diese Körper längere Zeit mit einander in Berührung gewesen und öfters durchgeschüttelt wurden, setzt man Wasser zu, worin sich das schwefligsaure Benzoyl-Natron löst und eine ölige Flüssigkeit zurückbleibt, die durch einen Scheidetrichter getrennt wird. Diese Flüssigkeit riecht ganz anders als Bittermandelöl, siedet bei 203° und geht bei 210° fast ganz über. Ueber Aetzbaryt getrocknet und zweimal destillirt, zeigte sie die Zusammensetzung des Benzoëalkohols $C_7H_8O_2$.

Wie beim Aethylenoxyd treten 2 Mol. Wasserstoff mit 1 Mol. Benzoëaldehyd zu dem entsprechenden Alkohol zusammen.

Diese Reaction kann mit Vortheil zur Darstellung des Benzoëalkohols angewendet werden. Sie geht auch in saurer Lösung vor sich. Man kann aber das Natriumamalgam nicht durch Zink ersetzen, weil das Benzoylhydrür speciell die Eigenschaft hat, die Lösung des Zinks in Schwefelsäure zu verhindern. Das Metall bedeckte sich mit grossen Blasen, die Entwicklung des Gases ist aber kaum merkbar und nach mehreren Wochen waren die Zinkstreifen, obschon angegriffen, in sehr saurer Flüssigkeit erhalten. In dieser Zeit entsteht aber Benzoësäure durch Einwirkung der Luft auf das Benzoëaldehyd.

Seit dieser Zeit ist es nun Würtz gelungen, das Aldehyd in Alkohol durch Natriumamalgam umzuwandeln und man kann daher diese Reaction als eine allgemeine für die Aldehyde betrachten, wenigstens für diejenige der Reihe $C_nH_{2n}O$ und $C_nH_{2n-8}O$. Es ergiebt sich diess auch aus den Versuchen des Verf. mit Valerylhydrür. Dasselbe gab nach seiner Zersetzung durch Natriumamalgam mit Schwefelsäure behandelt und beim Sättigen des Gemisches mit kohlensaurem Baryt Krystalle von sulfamylsaurem Baryt

mit 30,84 p.C. Baryum (ber. 31,20). Es war also Amylalkohol entstanden.

Die Fixation des Wasserstoffs war hierdurch constatirt und es musste daher von Interesse sein, die den Aldehyden in vieler Beziehung so nahestehenden Acetone zu untersuchen, welche bei Aufnahme von Wasserstoff unter den gleichen Umständen gemischte Aether oder Alkohole liefern würden:

$$\underset{\text{Aceton.}}{C_3H_6O} + H_2 = \underset{\text{Gem. Aether.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C\ H_3 \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Auch diese Vermuthung wurde durch den Versuch bestätigt.

Wenn Natriumamalgam während einiger Tage auf ein Gemisch von Aceton mit Wasser einwirkt, so scheidet sich eine Schicht einer leichten Flüssigkeit ab, die sich vergrössert auf Zusatz von kohlensaurem Kali. Man nimmt dieselbe ab, trocknet sie mit kohlensaurem Kali und destillirt. Die Flüssigkeit beginnt bei 75° zu sieden oder bei 80°, wenn die Reaction genügend lange gedauert hat. Es geht ein grosser Theil zwischen 80 und 90°, viel weniger bei 90—100° über und dann steigt das Thermometer rasch bis 175°, wo eine beträchtliche Menge einer klebrigen Flüssigkeit gesammelt werden kann.

Das bei 80—90° übergehende Product ist ein Gemenge von Aceton, Wasser und einen Alkohol, der die Zusammensetzung des Propylalkohols hat, denn er giebt durch Jod und Phosphor einen Jodwasserstoffäther, welcher zwischen 90 und 95° siedet und die Zusammensetzung des Propyljodürs hat. Letzteres reagirt leicht auf essigsaures Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber und einem bei 90—93° siedenden Aether, dessen Analyse zur Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\} O$ führte.

Derselbe Aether wurde bei Destillation des zwischen 80 und 90° übergehenden Products mit essigsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten, oder besser durch Erhitzen desselben Products mit Essigsäure im verschlossenem Gefäss bei 130—140° während einigen Stunden.

Auch Buttersäureäther konnte erhalten werden durch directe Einwirkung von Buttersäure bei 130—140°. Die ölige Flüssigkeit zeigte den characteristischen Geruch dieses Aethers, kochte bei 124—130° und hatte die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\} O$.

Den Alkohol selbst kann man regeneriren durch Zersetzung des auf oben beschriebene Weise erhaltenen Acetats mittelst Kali, einfacher aber durch Schütteln der bei 80—90° siedenden Flüssigkeit mit concentrirter Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natron und längerer Berührung mit demselben, Abgiessen der obenaufschwimmenden Flüssigkeit, welche die krystallisirte schwefligsaure Aceton-Natronverbindung suspendirt enthält, und Destilliren des Gemenges in der Leere. Die Destillation findet bei so niedriger Temperatur statt, dass man keine Zersetzung der Acetonverbindung zu befürchten hat. Wird das Ueberdestillirte mehrmals über Baryt rectificirt, so erhält man ein fast constant bei 84—86° siedendes Product. Aber selbst mehrmaliges Destilliren über Baryt gab kein wasserfreies Product, wesshalb man Natrium auf einen Theil der Flüssigkeit einwirken liess und dann den Rest über der entstandenen krystallisirten Verbindung abdestillirte. Nach dieser neuen Destillation ging der Alkohol bei 86—88° über und gab Zahlen, welche der Formel C_3H_8O entsprechen.

Berthelot fand bei Vergleichung dieses Alkohols mit dem von ihm aus Propylengas erhaltenen Propylalkohol an demselben die gleiche characteristische Eigenschaft, sich in der Kälte in einer Chlorcalciumlösung von gewisser Concentration zu lösen und in der Wärme sich wieder auszuscheiden. Mit Schwefelsäure gab der Alkohol ein Gas, welches den Geruch des Propylens hatte und sich in Schwefelsäure löste.

Hiernach könnte man annehmen, dass das Product der Reaction wirklich Propylalkohol sei, indessen hat Cannizzaro gezeigt, dass in der Reihe der aromatischen Säuren durch die Reaction des Kalis auf den Cyanwasserstoffäther Producte erhalten werden, die zwar isomer aber nicht identisch sind mit den höheren Homologen der Körper aus der Reihe

von der man ausgegangen ist. Man muss also sehr vorsichtig im Urtheil sein, wenn es sich um den Uebergang eines Alkohols zu einem seiner höheren Homologen durch die Säure und das Aceton handelt. Bevor der Verf. den mittelst des Acetons erhaltenen Alkohol mit den wirklichen Homologen des gewöhnlichen Alkohols für gleich erklärt, gedenkt er denselben einer genauern Untersuchung zu unterwerfen *).

Das zwischen 175 und 185° siedende Product ist identisch mit dem von Fittig bei Einwirkung von Natrium auf Aceton erhaltenen Körper, den Städeler Pinakon genannt hat. Letzterer sieht dasselbe als ein Hydrat des Körpers $C_6H_{12}O$ an, der aus Aceton durch Spaltung und Desoxydation entsteht. Es ist jedoch ungewöhnlich, dass ein Hydrat ohne Zersetzung bei 180° siedet und man kann die Entstehung des Körpers $C_6H_{14}O_2$ erklären, indem man annimmt, dass nur 1 Atom Wasserstoff an 1 Mol. Aceton tritt und so eine Art einatomiges Radical bildet, das fähig ist, sich mit ihm selbst zu verbinden. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	I. (180—190°.)	II. (175—180°.)	Ber. ($C_6H_{14}O_2$.)
C	61,27	60,73	60,01
H	11,78	12,09	11,86

Der Körper $C_6H_{14}O_2$ scheint nach einigen Reactionen sich wie ein Glykol zu verhalten. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure wandelt ihn in der Kälte in eine chlorirte Flüssigkeit um, welche sich bei der Destillation unter Chlorwasserstoffsäureentwicklung zersetzt und mit Kali ein ätherisch-campherähnlich riechendes Oel giebt. Dieses Oel siedet bei 110—120° und hat eine Zusammensetzung die fast der Formel $C_6H_{12}O$ entspricht. Bis jetzt gelang es nicht, das Pinakon mit 2 Atomen Essigsäure zu verbinden, um es in Diacetat umzuwandeln.

*) Man kann sich das Aceton jetzt leicht verschaffen, da es sich in beträchtlicher Menge bei der Fabrikation des Anilins bildet.

LXII.
Notizen.

1) Ueber die Blausäure und ihre Umwandlung.

Von E. Millon.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. t. LIII, p. 842.*)

Die wasserfreie Blausäure ist leicht und in grosser Menge darzustellen, wenn man von verdünnter Blausäure ungefähr ⅓ und von diesem Theil dann abermals ⅓ abdestillirt. Diese letztern Portionen destillirt man für sich und leitet die bei 70—80° entweichenden Dämpfe durch zwei, Chlorcalcium enthaltende Woolf'sche Flaschen, aus welchen sie in eine mit Eis und Kochsalz gekühlte Vorlage treten, in der sie sich zu vollkommen wasserfreier Säure verdichten. Man überzeugt sich von der Abwesenheit des Wassers durch Uebergiessen von wasserfreiem schwefelsauren Kupferoxyd mit der Säure und Umschütteln des Ganzen, wobei keine blaue Färbung des Salzes eintreten darf, bei längerer Berührung einer wasserfreien Säure mit dem weissen Sulfat wird dasselbe grünlich.

Die Blausäure zeigt eine allgemeine Affinität, vermöge deren man damit die verschiedensten Verbindungen erhalten kann, so bildet die wasserfreie Blausäure mit der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure eine krystallinische Verbindung, ebenso mit dem Zinnchlorür; letztere Verbindung ist in überschüssiger Blausäure löslich. Alle diese Verbindungen werden jedoch durch Hinzutreten von Wasser zerstört und die Blausäure verwandelt sich in ameisensaures Ammoniak.

Die bekannte Umwandlung der Blausäure in einen festen schwarzen Körper erfolgt ohne anscheinende Zerlegung und ohne Absorption von Luft. Erfolgt sie in einer zugeschmolzenen Glasröhre, so findet man nach einigen Tagen den Sauerstoff der Luft in der Röhre absorbirt, dasselbe geschieht, wenn man die Röhre vollständig mit Blausäure anfüllt. Mischt man die Blausäure mit dem doppelten Volum

Wasser, so wandelt sich diese Mischung gänzlich in diese schwarze feste Masse um, ohne dass der Zusatz von Wasser etwas hierbei ändert. Bei der Anwendung von mehr Wasser tritt die Bildung des Paracyans später und oft erst nach Verlauf von Tagen und Wochen ein; enthält die Flüssigkeit auf 100 Theile Wasser nur 1 Theil Säure, so erfolgt gar keine Veränderung.

Man kennt seit langer Zeit die conservirende Wirkung der kleinsten Menge einer fremden Säure oder eines an der Luft Säure bildenden Körpers, wie Alkohol, Phosphor auf die Blausäure. Gerade das Gegentheil bewirkt nun, wie Millon gefunden hat, die Gegenwart der kleinsten Menge Ammoniak. Einige Blasen Ammoniakgas bewirkten in zwei bis drei Tagen die vollständige Umwandlung von 200 Grm. wasserfreier Blausäure. Fünf bis sechs Volumen Wasser, der Blausäure beigemischt, verlangsamten den Einfluss der kleinen Menge Ammoniak schon um mehrere Tage; sobald jedoch die Verdünnung weiter getrieben wird, muss auch die Ammoniakmenge bedeutend vermehrt werden, um die schwarze Färbung der Blausäure hervorzurufen.

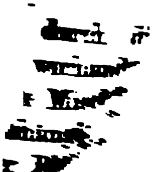
Dieser Einfluss des Ammoniaks veranlasste Millon zu der Annahme, dass überall wo diese Umwandlung der Blausäure eintritt, Ammoniak gebildet werde und er führt in dieser Beziehung folgende Beispiele an.

Setzt man zur wasserfreien Blausäure Aetzkalk, so bleibt diese lange Zeit unverändert, während sie sich mit Kalkhydrat sogleich schwärzt. Dasselbe gilt von Baryt.

Kalium wirkt ähnlich; das Alkalimetall entwickelt zunächst Wasserstoff und bildet ein weisses Cyanür. Sobald aber der geringste Zutritt von feuchter Luft stattfindet, färbt sich dieses Cyanür gelb und verschwindet in der Masse der erzeugten Paracyanverbindung.

Aus diesen Beobachtungen zieht Millon folgende Schlüsse:

Die Veränderung in Paracyan ist be[illegible] Gegenwart von Ammoniak, ist es nicht [illegible] so muss es durch Reaction oder eine [illegible] entstanden sein. Seine Wirkung ist [illegible] der Temperatur noch von der Ve[illegible]



sie erfolgt langsam und schreitet bis zu einem gewissen Punkte mit der Ammoniakmenge fort, über diese Menge hinaus beschleunigt mehr Ammoniak die Umwandlung nicht. Der Einfluss einer geringen Menge Säure oder eines säurebildenden Körpers auf die Conservirung der Blausäure beruht daher nur darauf, dass das Ammoniak gesättigt oder seiner Entstehung vorgebeugt wird.

---

2) Verbindungen des Arsens mit Methyl und Aethyl.

A. Cahours (*Compt. rend. t. L, p.* 1022) hat folgende neue Verbindungen dargestellt:

$AsMe_4J_3$; $AsAe_4J_3$; $AsMe_3AeJ_3$; $AsMeAe_3J_3$; $AsMe_2Ae_2J_3$.

Dieselben krystallisiren in braunen metallischglänzenden Nadeln ähnlich dem übermangansauren Kali, sind im allgemeinen wenig löslich in Alkohol und Wasser, besonders in der Kälte und auch in Aether nur schwach löslich. Sie sind analog den von Weltzien (d. Journ. LXXXII, 370) beschriebenen Stickstoffverbindungen: NMe_4J_3, NAe_4J_3 etc.

Beim Erhitzen zersetzen sich diese Arsenverbindungen, indem sie auf die Gruppe AsX_3 zurückgeführt werden.

Destillirt man die Verbindungen $AsMeJ_3$ und $AsAeJ_3$, so entsteht im ersten Falle Jodkakodyl und im zweiten Falle Arsendiäthyljodür oder Aethylkakodyl, während sich gleichzeitig Jodmethyl oder Jodäthyl entwicklen.

$$AsMe_4J_3 = 2MeJ + AsMe_2J.$$
$$AsAe_4J_3 = 2AeJ + AsAe_2J.$$

Hiernach war es sehr wahrscheinlich, dass bei Einwirkung von 2 Aeq. Jod auf 1 Aeq. Jodkakodyl oder von 3 Aeq. Jod auf freies Kakodyl ein neues Aequivalent Jodmethyl und zugleich das Zweifach-Jodarsenmonomethyl entstehen würden, was auch der Versuch vollständig bestätigte:

$$AsMe_2J + 2J = MeJ + AsMeJ_2.$$
$$AsMe_2 + 3J = MeJ + AsMeJ_2.$$

Beide Verbindungen gehören aber zur Gruppe AsX_3. Destillirt man endlich das Zweifach-Jodarsenmonomethyl mit 2 Aeq. Jod oder lässt man 5 Aeq. Jod auf Kakodyl

einwirken, so erhält man leicht AsJ_3 unter Austreten des letzten Aeq. Methyl in Form von Jodür.

Ganz ähnliche Resultate erhielt der Verf. mit dem Aethlykakodyl:

$$AsAe_2J + 2J = 2AeJ + AsAeJ_2.$$

Das Aethylkakodyljodür und das Zweifach-Jodarsenmonäthyl geben wie die entsprechenden Methylverbindungen an überschüssiges Silberoxyd ihr Jod ab und gehen in krystallisirbare Säuren über, welche die grösste Aehnlichkeit mit der Kakodyl- und Arsenmonomethylsäure zeigen:

$(C_2H_3)_2HAsO_4$ Kakodylsäure.	$(C_4H_5)_2HAsO_4$ Kakodyläthylsäure.
$(C_2H_3)H_2AsO_6$ Arsenmonomethylsäure.	$(C_4H_5)H_2AsO_6$ Arsenmonäthylsäure.

---

3) Ueber die Aschenbestandtheile einiger Schmarotzer-Pflanzen.

S. de Luca (*Compt. rend. t. LIII, p.* 244) hat viele Stengel und Blätter von exotischen Schmarotzergewächsen, Orchideen und Bromeliaceen untersucht, welche er aus dem Jardin des Plantes und dem Jardin du Luxembourg zu Paris erhielt.

	Orchideen	Trockengew.	Asche	
			Grm.	p.C.
1.	*Angulea Clowesii*	5,100	0,470	9,2
2.	*Ancellia africana*	55,400	3,160	5,7
3.	*Brassavola tuberculata*	9,795	0,775	7,8
4.	*Cattleya Mossiae*	6,510	0,465	7,1
5.	— *Forbesii*	21,930	1,590	7,2
6.	*Cymbidium aloifolium*	19,950	1,560	7,8
7.	*Dendrobium macrophyllum*	3,111	0,380	11,2
8.	— *pulchellum*	8,990	2,150	25,3
9.	— *calceolaria*	101,000	4,110	4,0
10.	— *chrysostonum*	1,780	0,190	10,6
11.	*Loelia purpurata*	—	1,360	—
12.	*Manillaria Harrisoniae*	15,190	1,089	7,2
13.	*Oncidium altissimum*	65,600	5,790	8,9

	Trockengew.	Asche Grm.	p.C.
14. *Oncidium ampliatum*	46,875	4,265	9,1
15. — *juncifolium*	5,885	1,080	18,3
16. — *papilio*	3,610	0,295	8,1
17. — *lanceanum*	2,890	0,475	16,4
18. — *sphacelatum*	38,000	2,060	5,4
19. *Peristeria elata*	23,220	1,810	7,7
20. *Pholidata imbricata*	12,440	1,235	9,1
21. *Remanthera coccinea*	57,000	4,010	7,0
22. *Stanhopea dentata*	6,830	0,678	9,9
23. — *inodora*	4,420	0,390	8,8
24. — *Wardii-aurea*	25,020	1,050	9,9
25. — *à longue tige*	40,210	1,410	3,5
26. *Sarcanthus rostratus*	14,410	1,620	11,2
Bromeliaceen.			
27. *Echinostachys pineliana*	35,500	2,200	10,4
28. *Pitcairnia sulfurea*	78,500	3,690	4,7
29. *Tillandsia usneoïdes*	20,000	0,625	3,2
Pandaneen.			
30. *Carludovica subacaulis*	32,000	3,460	15,7
31. — od. *Ludovica lancaefolia*	11,500	1,120	9,7

Die beiden letztern Pflanzen wachsen in Haideerde und sind genau genommen keine Schmarotzerpflanzen, obwohl sie längs ihrer Stengel Wurzeln treiben, mit denen sie sich an benachbarte Körper anklammern.

Das Trocknen und Einäschern aller Pflanzen wurde im Juli letzten Jahrs zu Paris vorgenommen und die Asche in Glasröhren eingeschmolzen. H. Silvestri machte die qual. Analyse der Aschen im Laboratorium Luca's zu Pisa.

Die Aschen sämmtlicher hier angeführten Schmarotzerpflanzen enthalten ohne Ausnahme: KO, NaO, CaO, MgO, Al_2O_3, SiO_3, Fe, Mn, Cl, SO_3 und PO_5. In einigen dieser Pflanzen fand sich auch Kupfer, das jedoch durch die Anwendung von kupfernen und messingnen Giessgefässen in die Pflanzen gelangt sein mag. Uebrigens zeigt dieser

Umstand doch, dass der lebende Organismus Kupfer ebenso assimiliren kann wie Eisen und Mangan.

Die Pflanzen, welche ausser directer Berührung mit dem Boden wachsen, können also dennoch die ihnen dargebotenen Elemente assimiliren: 1) durch Wasser, womit sie begossen werden und welches zum Abkühlen der Luft der Warmhäuser dient; 2) aus dem Staub des Bodens, der die Pflanzen mit einer mehr oder weniger dicken Schicht bedeckt, welche man von Zeit zu Zeit durch Waschen und Abreiben entfernt (sog. Toilette dieser Pflanzen); 3) aus den zur Befestigung der Pflanzen nöthigen Trägern aus Kork, Holz, Metall etc.; 4) endlich aus der Luft.

---

4) Natürliches Antimonoxyd (Stibiconis, Beudant) von Borneo

ist von T. L. Phipson (*Compt. rend. t. LII, p.* 752) beschrieben worden.

Das Mineral kommt von Borneo aus mit ziemlich viel Schwefelantimon gemischt in den europäischen Handel. Es bildet zusammenhängende gelblichweisse oder röthliche Stücken mit krystallinischer Textur, die immer gelblichweisses Pulver geben oder gerade rhombische Prismen, die mit zwei Endflächen zugespitzt sind.

Die Krystalle sind oft einen halben Zoll lang, zeigen perlartigen Glanz und horizontale Streifung. Das Mineral ist nicht flüchtig in der Röhre (Unterschied von SbO_3); flüchtig im Reductionsfeuer, nicht flüchtig aber im Oxydationsfeuer und nicht schmelzbar vor dem Löhtrohr (Unterschied von dem schmelzbaren *Exitel* SbO_5 Beud.).

Die untersuchten Proben des Stibiconis oder antimonsauren Antimonoxyds enthielten Schwefel, Schwefelantimon, Eisenoxyd etc., waren im allgemeinen ziemlich rein und gaben beim Ausschmelzen 65 p.C. Antimon (Schwefelantimon giebt gewöhnlich nur 45 p.C.). Der Verf. hat den Wassergehalt in den Exemplaren von Borneo genau bestimmt und bei der Analyse folgende Zahlen erhalten:

		Sauerstoff.	Vers.
Wasser	3,75	3,33	1
Antimonige Säure	65,00	12,30	4
Eisenoxyd / Thonerde	10,00		
Kieselsäure, Schwefel etc.	21,25		
	100,00		

entsprechend der Formel SbO_4, HO. Ebenso fand derselbe die Dichte abweichend von der bisher für Stibiconis geltenden, nämlich 4,64—4,68 statt 3,80 und glaubte desshalb die untersuchten Proben seien silberreich, sie enthielten jedoch nur sehr wenig Silber und ebenso nur Spuren von Arsenik.

Wegen des steten Zusammenvorkommens von Stibiconis und Schwefelantimon vermuthet der Verf., das ersterer aus dem Schwefelantimon entweder durch überhitzten Wasserdampf oder durch Oxydation an der Luft und späteres Uebergehen des SbO_3 in die beständigere Verbindung SbO_4 entstanden sei.

$$SbS_3 + 3HO = SbO_3 + 3HS.$$
$$SbS_3 + 9O = SbO_3 + 3SO_2.$$

Der Stibiconis löst sich ziemlich leicht in einem Gemisch von Salzsäure und Weinsäure und wird durch ein Gemisch von Weinstein, Soda und Kohle leicht reducirt, giebt aber beim Zusammenschmelzen mit Schwefelantimon an freier Luft oder im verschlossenen Tiegel nicht Antimon, wie man nach der Gleichung: $2SbS_3 + 3SbO_4 = 5Sb + 6SO_2$ vermuthen könnte, sondern im erstern Falle sich verflüchtigendes SbO_3, im zweiten dagegen ein dem Kermes ähnliches Oxysulfuret.

5) Vorkommen von Rubidium im Feldspath.

Da das Rubidium in Pflanzenaschen vorkommt (dies. Journ. LXXXVI, 253), so liess sich erwarten, dass es in den kalihaltigen Mineralien enthalten sein werde, aus deren Verwitterung sich die Ackerkrume bildet. In der That enthält der gemeine Feldspath (Orthoklas) von Carlsbad Rubidium, welches sich leicht nachweisen lässt, indem man die durch Aufschliessung des Minerals erhaltenen Chloralkalien mit Platinchlorid ausfällt, den Niederschlag, nachdem er einigemal mit Wasser ausgekocht worden ist, reducirt und die durch Ausziehen mit Wasser erhaltenen Chloride vermittelst des Spectralapparates prüft. Erdmann.

LXIII.
Beitrag zur Kenntniss der Rubidiumverbindungen.

Von

Julius Piccard aus Lausanne.

(Hierzu Taf. V.)

Zu den nachstehenden Untersuchungen, welche auf Prof. Bunsen's Veranlassung in dessen Laboratorium ausgeführt sind, habe ich mich des rubidiumreichen Salzrückstandes bedient, welchen derselbe zur Darstellung der Rubidiumverbindungen empfohlen hat*).

Dieser Rückstand bildet ein zerfliessliches Salzgemenge, welches neben Chlorkalium und Chlornatrium (und noch etwas Chlorlithium) einen sehr verschiedenen Gehalt an Chlorrubidium zeigt, je nachdem man die Probe an dem oberen oder an dem unteren Theile des Gefässes nimmt, in welchem die feuchte Salzmasse aufbewahrt wurde. Die Analyse einer bei der trocknen erhärteten Oberfläche genommenen Probe gab bei einem Versuche ungefähr 8 p.C. RbCl; während eine ähnliche Probe, die aber unten genommen wurde, wo die löslichen Salze sich in der die Masse durchtränkenden Mutterlauge concentrirt befinden, beinahe 25 p.C. an reinem RbCl enthielt.

Die zur Darstellung der reinen Rubidiumsalze bisher benutzte Methode, bietet den grossen Vortheil dar, dass man mit einer kleinen Menge Platin eine unbegrenzte Menge sehr reines Chlorrubidium gewinnen kann. Es sind dabei indessen einige Vorsichtsmaassregeln unerlässlich.

Damit sich das löslichere Kaliumplatinchlorid durch kochendes Wasser leicht ausziehen lasse, ist es durchaus nothwendig, dass der Niederschlag sich im Zustande der grössten Vertheilung befinde. Man löst desshalb das käuf-

---

*) Liebig's Ann. CXXII, 347.

liche Salzgemenge in möglichst wenig Wasser und versetzt die *kalte* Lösung mit einer beliebigen Menge Platinchlorid. Es entsteht ein fein zertheilter gelber Niederschlag, welcher sich zwar etwas langsam niedersenkt, aber sobald er ein paar Mal mit Wasser ausgekocht ist, rasch und vollständig absetzt, so dass man jedes Mal bis zum letzten Tropfen decantiren kann. So lange die Flüssigkeit sich noch braunroth färbt, darf man nicht versäumen, eine hinreichende Menge Wasser anzuwenden und jede Auskochung lange genug fortzusetzen. Man glaube nicht Zeit zu ersparen, wenn man die 20—25 Auskochungen in zwei Stunden vollendet, denn man erhält auf diese Weise ein sehr unreines Product, das oft kaum mehr als 70—75 p.C. Chlorrubidium enthält und später zum Reinigen viel Zeit und Mühe fordert; während man leicht direct eine 98 p.C. RbCl haltende Substanz erlangen kann, wenn man den Niederschlag jedes Mal gewissenhaft 10—12 Minuten lang mit dem 3—4fachen Volumen Wasser auskocht. Sobald die Flüssigkeit sich nur gelb färbt, kocht man den Niederschlag mit weniger Wasser aber eben so anhaltend noch 10—12 Mal aus.

Die Reduction des getrockneten Platindoppelsalzes durch Wasserstoff muss bei einer *möglichst niedrigen und gleichmässigen Temperatur* vorgenommen werden, wenn man nicht befürchten will, dass durch Zusammenbacken des Chlorrubidiums Körner von Rubidiumplatinchlorid eingehüllt und der vollständigen Reduction entzogen werden. Die Masse erscheint im letzteren Falle äusserlich vollkommen schwarz und reducirt, während das Innere noch ganz gelb geblieben ist. Steht ein Gasverbrennungsofen und ein Döbereiner'scher Wasserstoffapparat zu Gebote, so kann man 40—50 Grm. sehr bequem in einer Viertelstunde reduciren.

Das durch Auslaugen des Chlorrubidiums mit Wasser wiedergewonnene Platin dient, in $PtCl_2$ verwandelt, zu einer weiteren Fällung der ursprünglichen noch lange nicht erschöpften Flüssigkeit, und so fort, so lange als noch der gelbe Niederschlag nach 25—30 Auskochungen eine beträchtliche Menge $RbCl, PtCl_2$ hinterlässt.

Gegen das Ende der Operation besonders ist es sehr wichtig, die Auskochungen lange fortzusetzen, wenn man

nicht mit den zuletzt gewonnenen Portionen die früheren verunreinigen will. Die Arbeit wird dadurch zuletzt so langwierig, dass es dann vortheilhafter ist, die Fällungen einzustellen und die wenigen noch übrig bleibenden Grm. Chlorrubidium verloren gehen zu lassen.

Ich fällte die kaltgesättigte Lösung von 1 Kilogrm. Salzrückstand mit der Lösung von 32,02 Grm. Platin und erhielt aus der ersten Fällung 34 Grm., aus der zweiten 28 Grm., aus der dritten 25 Grm., aus der vierten 15 Grm., also im Ganzen 102 Grm. unreines Chlorrubidium. Der Gehalt an reinem RbCl, durch indirecte Analyse bestimmt, fiel bei diesen 4 Portionen zwischen 90 und 98 p.C., der des Gemisches war 95 p.C. Von dem angewandten Platin wurden 31,66 Grm. wieder gewonnen, so dass bei der Darstellung von 100 Grm. RbCl nicht mehr als ½ Grm. Platin verloren ging.

Das auf diese Weise erhaltene unreine Salz wurde jetzt durch wiederholte Fällungen mit Platinchlorid von Chlorkalium gereinigt. Vermischt man die siedenden Lösungen von RbCl und $PtCl_2$, und lässt man erkalten, bis der Niederschlag sich hinlänglich vermehrt hat, so verliert man bei jeder Fällung eine nicht unbeträchtliche Menge Rubidium, welches in der Lösung zurückbleibt, und hat zu befürchten, dass das RbCl,$PtCl_2$, indem es sich beim langsamen Erkalten in kleinen Krystallen ausscheidet, eine gewisse Menge des isomorphen KCl,$PtCl_2$ mit einschliesst. Ich versuchte desshalb, ob es nicht etwa besser wäre, die Fällungen in der Kälte aber bei grösserer Verdünnung vorzunehmen, damit der Niederschlag sich sogleich und wo möglich amorph ausscheide und das KCl,$PtCl_2$ im überschüssigen Wasser aufgelöst bliebe. Vergleichende Versuche zeigten indessen bald, dass auf diesem Wege kein Vortheil zu erzielen ist. Der Niederschlag bildet sich nämlich in Gestalt eines so feinen schlammigen Pulvers, dass er sich weder durch Decantiren, noch durch Filtriren auswaschen lässt, weil er sich nur äusserst langsam absetzt und die Filter verstopft. Es ergab sich, dass nach einer wenigstens zwölf Mal längeren Arbeit das Product zuletzt

nicht reiner war als dasjenige, welches durch heisse Fällung ohne Mühen und Schwierigkeiten erhalten wird.

Am schnellsten und vollständigsten lässt sich die Reinigung bewerkstelligen, wenn man das unreine Chlorrubidium in seinem 20fachen Gewicht Wasser auflöst, die nöthige Menge Platinchlorid bis zu dem nämlichen Volum verdünnt und die beiden Flüssigkeiten kochend mit einander ververmischt. Der Niederschlag fängt unter diesen Umständen in den ersten Secunden an sich zu bilden, und vermehrt sich rasch.

Man lässt bis zu einer Temperatur von 40—50° C. erkalten, bei welcher der Löslichkeitsunterschied für das Kalium- und Rubidiumdoppelsalz der grösste ist, und decantirt ohne Schwierigkeit die klare rothbraune Flüssigkeit, während der Niederschlag als schwerer Absatz auf dem Boden des Gefässes zurückbleibt. Man rührt denselben abermals mit etwas lauem Wasser um und decantirt noch 5—6 Mal ohne Filter. Fällung und Auswaschen des Niederschlags können sehr bequem in weniger als einer Stunde beendet werden. — Nach drei solchen Fällungen zeigt sich das RbCl am Spectralapparat vollkommen frei von Kalium und beträgt ungefähr ⅗ vom angewandten unreinen Chlorrubidium.

Der Cäsiumgehalt der so erhaltenen Masse ergiebt sich aus folgendem Versuche:

I. 0,8085 Grm. der Masse lieferte 0,9461 Grm. AgCl.

Diess entspricht:

RbCl	94,2
CsCl	5,8
	100,0

Um diesen Cäsiumgehalt zu entfernen, habe ich vergeblich versucht, das kohlensaure Rubidiumoxyd aus einer concentrirten wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol niederzuschlagen, oder aus einer alkoholischen Lösung von Rubidiumoxydhydrat durch einen Strom Kohlensäure zu fällen. Es schied sich dabei im ersteren Falle eine ölige Flüssigkeit, im letzteren ein krystallinischer Körper aus, welcher jedoch kein reines RbO, CO_2 war, sondern zum grössten Theile aus äthylkohlensaurem Rubidiumoxyd be-

stand. — Am besten geschieht die Trennung durch eine wiederholte Behandlung des wasserfreien kohlensauren Rubidiumoxyds mit absolutem Alkohol. Nachdem man das Chlormetall in schwefelsaures und darauf in kohlensaures Salz auf die gewöhnliche Weise umgewandelt hat, trocknet man dieses zerfliessliche Salz in einer geräumigen Silberschale auf freiem Feuer scharf aus, reibt es einige Minuten mit einem Pistill in derselben Schale mit dem dreifachen Volum warmen Alkohols und decantirt. Nach zehn solchen Extractionen hat jedoch die Masse so viel Feuchtigkeit angezogen, dass sie sich nur schwer mit Alkohol vermischen lässt; man löst sie daher wieder in Wasser auf und zieht sie nach dem Wiedereintrocknen noch zehn Mal mit absoluten Alkohol aus. Die so empfindliche Reaction des Cäsiums am Spectralapparat ist jetzt fast vollständig verschwunden. Nachdem ich das Ganze nochmals mit wenig Wasser eingedampft und noch zehn Mal mit Alkohol ausgezogen hatte, zeigte sich im Spectralapparat nicht die kleinste Spur von Cäsium mehr. Bei diesen 30 Extractionen ging ungefähr $\frac{1}{8}$ des angewandten Salzes in die alkoholische Lösung über.

Aus 1 Kilogrm. Salzrückstand erhält man also direct 54—58 Grm. Chlorrubidium, dessen Spectrum absolut rein erscheint und durch Verarbeitung der Rückstände weiter noch 18—20 Grm.

Um jeden Zweifel über die Reinheit der auf die angegebene Weise dargestellten Chlorverbindung zu beseitigen, schien es mir nöthig, auch das Atomgewicht derselben zu bestimmen.

II. 0,4310 Grm. RbCl gab 0,5110 Grm. AgCl,
woraus sich für das Atomgewicht des Rubidiums die Zahl 85,49 ergiebt.

Da über die Grenze, wo die Kaliumlinien neben viel Rubidium noch erkannt werden können, keine Versuche vorliegen, hielt ich es für sicherer, noch ein viertes und ein fünftes Mal in verdünnter Lösung mit Platinchlorid zu fällen. Nach der vierten Reinigung gaben:

III. 1,2947 RbCl 1,5382 AgCl,
was dem Atomgewicht 85,24 entspricht.

Nach der fünften Reinigung gab:

IV. 1,1587 RbCl 1,3745 AgCl,

was für das Atomgewicht des Rubidiums die Zahl 85,42 ergiebt.

Die aus den Analysen der drei letzten Reinigungen abgeleiteten Atomgewichte (85,49, 85,24, 85,42) fallen zwischen die beiden Grenzen 85,24 und 85,55, welche Bunsen bei der ersten Aequivalentbestimmung des Rubidiums gefunden hat. Auf seinen Rath unternahm ich weiter noch eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen, die ich mit ganz besonderer Sorgfalt und Genauigkeit auszuführen suchte. Es wurden bei jeder derselben ungefähr 1½ Grm. RbCl in wenig Wasser aufgelöst, in einem Platintiegel von etwaigen Unreinigkeiten filtrirt, unter Zusatz von einem Tropfen HCl zur Trockne eingedampft und langsam bis zu einer Temperatur erhitzt, bei welcher das RbCl eben anfing zu schmelzen. Die Fällung, die Filtration und die durch Decantation bewerkstelligten Auswaschungen des Chlorsilbers wurden im Dunkeln vorgenommen. Der Niederschlag und das Wenige, was auf das Filter übergegangen war, wurde in einen Porcellantiegel gespritzt, getrocknet und geschmolzen.

Die Masse erschien jedes Mal vollkommen durchsichtig, nur mit einem graulichen Anflug überdeckt. Das Filter wurde für sich an einem gewogenen Platindraht eingeäschert und die Gewichtszunahme nach Abzug der Filterasche als metallisches Silber berechnet. Bei jeder Wägung wurde als Gegengewicht ein ähnlicher tarirter Tiegel auf die andere Wagschale gelegt. Dagegen wurde die Reduction auf den luftleeren Raum vernachlässigt.

Eine kleine Menge chemisch reines Chlorrubidium wurde ein sechstes Mal mit Platinchlorid heiss gefällt, reducirt, gewogen und mit AgO, NO_5 gefällt:

V. 1,1587 Grm. RbCl gab {1,3720 AgCl. / 0,0019 Ag.

Nach einer siebenten Fällung mit $PtCl_2$:

VI. 1,4055 Grm. RbCl gab {1,6632 AgCl. / 0,0030 Ag.

Die nämliche Substanz:

VII. 1,0010 Grm. RbCl gab $\begin{cases} 1,1850 \text{ AgCl.} \\ 0,0024 \text{ Ag.} \end{cases}$

Nach einer achten Fällung mit $PtCl_2$:

VIII. 1,5141 Grm. RbCl gab $\begin{cases} 1,7934 \text{ AgCl.} \\ 0,0018 \text{ Ag.} \end{cases}$

Nimmt man mit Stas für das Aequivalentgewicht des Silbers 107,94 und für das Chlor 35,46 an, so erhält man folgende Zahlenwerthe für das Atomgewicht des Rubidiums:

Aus V. 85,42
„ VI. 85,43
„ VII. 85,35
„ VIII. 85,44

Das Mittel aus diesen Zahlen ist 85,41 und weicht nur um 0,00059 von der von Prof. Bunsen gleich Anfangs gegebenen Zahl 85,36 ab.

Ich wende mich nun zur krystallographischen Beschreibung einiger Salze, die aus dem reinen auf die oben beschriebene Weise erhaltenen kohlensauren Rubidiumoxyd dargestellt sind.

Ein Theil dieser Krystalle wurde durch langsame Verdunstung einer kaltgesättigten Lösung des Salzes erhalten, ein anderer Theil durch langsames Abkühlen der warmen Lösung. Ich brachte zu diesem Zweck das heisse mit Lösung erfüllte Gefäss mit warmer Baumwolle umgewickelt in einen kleinen Kasten aus Pappdeckel, und liess die Flüssigkeit an einem warmen Ort über Nacht erkalten.

Einfach-chromsaures Rubidiumoxyd.
RbO, CrO_3.

Das einfach-chromsaure Rubidiumoxyd verhält sich dem entsprechenden Kalisalz höchst ähnlich, es reagirt schwach alkalisch, seine Lösung ist schön gelb; es krystallisirt wie das KO, SO_3, KO, CrO_3 und RbO, SO_3 im rhombischen Systeme mit denselben isomorph. Ich fand das Verhältniss der Haupt- zur Quer- und Längsachse:

$$a : b : c = 0,7490 : 1 : 0,5665,$$

dem eine Grundform mit Mittelkannten von 113° 18' und Polkanten von 131° 24' und 86° 46' entspricht.

Die Krystalle sind gewöhnlich in der Richtung der Brachydiagonale verlängert und zeigen folgende Flächen:

∞P, $\infty \breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, $2\breve{P}\infty$, P, $\frac{1}{2}P$ (Fig. VII)

mit folgenden Winkeln*):

	Berechnet.	Gefunden.
$p : p$ an a	120° 56'.	
an b	59° 4'.	
$p : b$	119° 32'.	
$q : q$ an c	106° 20'.	
an b	73° 40'.	
$q^2 : q^2$ an b		112° 33'.
an c		67° 27'.
$q^2 : q$	160° 40'.	160° 34'.
$q^2 : q$	93° 0'.	93° 6'.
$q : b$	126° 50'.	126° 50'.
$o : o$ an r	131° 26'.	131° 24'.
an q		86° 46'.
$o : o_1$	113° 24'.	113° 18'.
$o : o$ kreuzweise	93° 16'.	93° 14'.
$o : o/_2$	160° 40'.	160° 34'.
$o : p$	146° 28'.	146° 39'.
$o/_2 : p$	127° 0'.	127° 13'.

Unterschwefelsaures Rubidiumoxyd.

RbO, S_2O_5.

Das Salz krystallisirt dem KO, S_2O_5 isomorph in schönen, harten, glasglänzenden, an beiden Enden vollkommen ausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems. Das Verhältniss der Hauptachse zur Nebenachse fand ich:

$$a : b = 0{,}6307 : 1,$$

welchem eine Grundform entspricht von 145° 46' Polkanten und 72' 8' Seitenkanten.

Die gewöhnlichste Combination ist Fig. I und Fig. II dargestellt, sie enthält folgende Flächen:

∞P, $\infty P2$, $0P$, P, $2P2$.

---

*) Um die Vergleichung mit den für das KO, SO_3 und KO, CrO_3 von Mitscherlich gefundenen Werthen (Rammelsberg, krystallogr. Chemie I, 77 u. 184) zu erleichtern, habe ich in der Fig. VII dieselben Buchstaben gewählt wie Rammelsberg.

	Gefunden.	Berechnet.
$b:b=c:c$	119° 59′.	120° 0′.
$b:c$	150° 2′.	150° 0′,
$a:o$	143° 57′.	143° 56′.
$a:b$	126° 6′.	126° 4′.
$a:a$	145° 47′.	145° 46′.
$a:a'$	107° 54′.	107° 52′.
$c:r$	141° 38′.	141° 36′.
$o:r$	128° 23′.	128° 24′.

Seit Heeren*) hat, so viel ich weiss, Niemand das KO, S_2O_5 krystallographisch untersucht; Heeren hielt es damals für trimetrisch, ohne aber einen einzigen Grund dafür anzugeben, denn seine Messungen hätten eben so gut auf das hexagonale System bezogen werden können. Man könnte allerdings geometrisch die Flächen ∞P und $\infty P2$ für vierlei Arten halten (Quer- und Längsdomen $\infty P\bar{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$ und Prismen ∞P, $\infty P\breve{3}$) und die Flächen *a* für Pyramiden- und Domenflächen etc. Ausserdem, dass es mir unmöglich war, die kleinste Differenz in der Neigung aller Endflächen so wohl gegen einander als gegen die Basisfläche und die Prismenflächen herauszufinden, war es mir eben so unmöglich, die kleinste Differenz in den physikalischen Eigenschaften (Glanz, Streifung, Ausbildung) der fraglichen Flächen zu unterscheiden.

Einfach-oxalsaures Rubidiumoxyd.

$$RbO, \bar{O} + aq.$$

Das neutrale oxalsaure Rubidiumoxyd krystallisirt bei langsamer Verdunstung einer kaltgesättigten Lösung in unregelmässigen, schlecht ausgebildeten Krystallen ohne Glanz. Die Messungen konnten darum bei solchen Individuen nur approximative sein. Es sind langprismatische Formen (Fig. X), die sich durch eine aufmerksame Vergleichung der Kantenwinkel auf die Grundform des oxalsauren Kalis (Fig. XI) zurückführen lassen und folgende Combination des klinorhombischen Systems darstellen:

$$P, \infty P\bar{\infty}, P'\bar{\infty}, 0P.$$

*) Pogg. Ann. VII, 55.

	Oxalsaures Rubidiumoxyd.	Oxalsaures Kali. (Rammelsberg, I, 158.)
$c : e$	= 127°.	126° 49′.
$b : d$	= 126°.	126° 49′.
$b : g$	= 54°.	53° 11′.
$d : e$	= 73°.	75° 12′.
$d : c$	= 61°.	62° 51′.
$c : a$	= 129°.	129° 18′.
$a : b$	= 130°.	129° 18′.
$c : g$	= 119°.	117° 19′.
$e : q$	= 119°.	117° 19′.
$e : g$	= 107°.	104° 48′.
$o : g$	= 107°.	106° 54′.
$a : e$	= 113½°.	113° 23′.
$a : d$	= 112°.	113° 23′.
$o : b$	= 127°.	126° 17′.

Das zweifach-oxalsaure Rubidiumoxyd.

Krystallisirt im klinorhombischen Systeme mit dem $KO, 2\bar{O} + aq.$ isomorph. Die Krystalle erscheinen durch Vorherrschen der Prismenflächen und durch die Kürze der Klinodiagonale flach zusammengedrückt und an den Enden durch Klinodomen und Basisfläche schief abgerundet. Die Prismenflächen sind vertical gestreift, die Domenflächen ziemlich glänzend. Die Krystalle, welche ich erhielt, waren klein und gestatteten keine sehr genauen Messungen. Ich stelle desshalb kein Achsenverhältniss auf, sondern gebe blos meine Winkelmessungen neben den entsprechenden Angaben Marignac's über das saure oxalsaure Kali. Um die Vergleichung zu erleichtern, behalte ich hier wiederum die Buchstaben bei, die sich in Rammelsberg's krystallogr. Chemie II, 81 finden.

Die gewöhnliche Combination ist Fig. XII gezeichnet:

$$\infty P,\ \infty P\breve{\infty},\ 2P\breve{\infty},\ P\breve{\infty},\ 0P.$$

	Saures oxalsaures Rubidiumoxyd.	Kalisalz.
$p : p$ an a	152° 30′.	152° 36′.
an b	27° 30′.	27° 24′.
$p : b$	103° 30′.	103° 42′.
$q : q$ an c	122° ungef.	119° 40′.

	Saures oxalsaures Rubidiumoxyd.	Kalisalz.
$q : c$	151° 15′.	149° 50′.
$q^2 : c$	132° 15′.	130° 42′.
$q^2 : b$	137° 45′.	139° 12′.
$q^2 : q$	161° 0′.	160° 52′.

Weinsaures Rubidiumoxyd-Natron.

$$RbO, \bar{T} + NaO, \bar{T} + 8 \text{ aq}.$$

Es krystallisirt im rhombischen Systeme mit dem Kalisalz isomorph. Durch freiwillige Verdunstung erstarrt allmählich die Lösung zu einer festen durchsichtigen Gallerte. Durch langsames Abkühlen einer heissen Lösung bilden sich dagegen voluminöse ausgebildete Krystalle; die Flächen sind nie starkglänzend.

Ein schöner, grosser Krystall mit folgender Combination ist Fig. VIII abgebildet:

$$\infty P,\ \infty \bar{P}2,\ \infty \breve{P}\infty,\ \infty \bar{P}\infty,\ oP,\ \breve{P}\infty,\ 2\breve{P}\infty,\ P,\ 2\bar{P}2,\ 2\bar{P}\infty.$$

Die Flächen $2\bar{P}2$ und $2\bar{P}\infty$ (mit den Winkeln 131° 13′ und 133° 30′ gegen oP) sind, glaube ich, am Kalisalz nicht beobachtet worden.

Ferrocyanrubidium.

$$2Rb, FeCy_3 + 2 \text{ aq}.$$

Um das Ferrocyanrubidium kalifrei zu erhalten, wurde essigsaures Eisenoxydul mit Blausäure gefällt; das ausgewaschene Eisencyanür verwandelt sich bald an der Luft in ein kalifreies Ferrocyaneisen, welches mit RbO, HO gekocht und filtrirt wurde. Nach der Neutralisation mittelst Essigsäure konnte das reine Ferrocyanrubidium mit Alkohol ausgefällt werden.

Durch langsames Abkühlen einer heissen Lösung bilden sich schöne glänzende hellgelbe Krystalle, welche dem anortischen Systeme anzugehören scheinen. Da es vielleicht einem anderen Beobachter gelingen würde, diese Form auf ein einfacheres System zurückzuführen, will ich blos die gefundenen Winkel angeben, ohne die Stellung und die Grundform voreilig feststellen zu wollen.

Fig. IV stellt eine Vorderansicht, Fig. III und Fig. V die linke und rechte Seitenansicht, Fig. VI den Grundriss dar.

Gefundene Werthe.

$a : c = f : q$	90° 20′.	$f : n = a : m$	105° 0′.
$c : f = q : a$	80° 40′.	$n : x$	89° 20′.
$a : b$	120° 0′.	$n : c$	138° 40′.
$f : d$	119° 30′.	$c : s$	96° 20′.
$b : c$	150° 20′.	$s : x$	137° 30′.
$c : d$	150° 10′.	$n : y$	121° 56′.
$m : c = n : q$	132° 0′.	$y : b$	103° 12′.
$c : n$	48° 0′.	$y : s$	145° 50′.
$c : s$	96° 14′.	$s : a$	71° 18′.
$s : n$	131° 50′.	$a : y$	105° 25′.
$m : f = n : a$	75° 0′.		

1,8420 Grm. wurde einen Tag lang einer Temperatur von 108° ausgesetzt und verlor dabei 0,1157 Wasser; nach einem zweiten Tage bei 120° und einem dritten und vierten bei 156° nahm das Gewicht nicht ab. Der Inhalt des Tiegels wurde dann mit concentrirter SO_3 erwärmt, zuletzt geglüht, in HCl aufgelöst und nach der Oxydation des Eisens durch Chlorgas mit NH_3 gefällt; es gab 0,2570 Grm. Fe_2O_3; die filtrirte Flüssigkeit gab nach dem Eindampfen und Glühen 1,6490 RbO, SO_3, wofür sich die Formel $2Rb, FeCy_3 + 2$ aq. ergiebt.

	Gefunden.	Berechnet.
Eisen	9,77	9,50
Rubidium	57,32	57,94
Wasser	6,28	6,10
Cyan (Rest)	26,63	26,46
	100,00	100,00

Ein Wassergehalt von 2 Aeq. Wasser ist etwas auffallend, da alle krystallisirten Ferrocyanmetalle 3 (oder ein Multiplum von 3) Aequivalente Wasser enthalten.

Durch freiwillige Verdunstung einer kalten Lösung erhielt ich gelblichweisse Krystalle, die äusserst schnell verwitterten und darum nicht gemessen werden konnten. Ihr Wassergehalt entsprach 6 Aeq.

LXIV.
Ueber Asterismus und die Brewster'schen Lichtfiguren.

Von

F. v. Kobell.

(Mit drei Tafeln: II, III, IV.)

Die schönen Erscheinungen des Asterismus, welche man lange nur am Sapphir und Granat gekannt hatte, sind durch die Untersuchungen von Brewster*), Babinet**) und Volger***) weiter studirt und an vielen Mineralien und Salzen nachgewiesen worden. Babinet hat sie als Gittererscheinungen bezeichnet, und es lassen sich die einfacheren leicht hervorbringen, indem man die geeigneten Systeme paralleler engstehender Linien entweder in eine glatte Kupferplatte einschneidet oder auf eine mit Silber oder Kupfer belegte Glasplatte radirt. Man sieht dann mittelst einer Kerzenflamme in einem sonst dunklen Zimmer durch Reflexion und Transmission des Lichtes bei *einem* System solcher Linien *einen* Lichtstreifen, welcher die Linien rechtwinklig schneidet; bei *zwei* Systemen rechtwinklig sich kreuzender Linien, ein rechtwinkliges Lichtkreuz, oder wenn die Streifen sich schiefwinklig schneiden, ein schiefwinkliges; bei *drei* Systemen nach den Seiten eines Dreiecks gezogen, einen sechsstrahligen Lichtstern; bei radialen Linien von einem Centrum ausgehend, bei gewissen Einfallswinkeln einen parhelischen Kreis u. s. w.

Letztere Erscheinung sieht man sehr oft durch ein etwa zollanges von einem gewöhnlichen Glasstabe (von ⅜ Zoll Dicke) abgeschnittenes Stück, an dem man die Endflächen glatt schleifen lässt. Aus gehöriger Entfernung gegen eine Kerzenflamme gesehen zeigt sich bei einigem

*) *Edinburgh Transact. Vol. XIV,* 1837, auch Phil. Mag. Jan. 1853.

**) Pogg. Ann. XLI. 1837.

***) Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. XIX. 1856.

Neigen des Glases durch diese Endflächen ein kreisrunder Lichtring, an dem die Flamme immer in einem Punkte der Peripherie steht. Dergleichen Glascylinder zeigen im polarisirten Lichte durch genannte Flächen das Kreuzbild; ein Cylinder von homogenem Glase, welches nicht polarisirt, giebt die Erscheinung nicht, aber auch nicht jedes polarisirende Glas giebt sie. Bei Krystallen und Krystallaggregaten ist ein vollkommen geschlossener parhelischer Kreis sehr selten zu beobachten; Prof. Plücker besitzt aber einen Calcit, welcher durch die Spaltungsflächen sogar zwei solcher Kreise oder Lichtringe zeigt, die sich im Bild der Lichtflamme berühren und je nach der Neigung des Krystalls neben einander oder in einander gesehen werden können. — Babinet hat solche Erscheinungen einer Faserstructur und den entsprechenden Blätterdurchgängen der Krystalle zugeschrieben. Volger hat aufmerksam gemacht, dass sehr oft die Zusammensetzungsflächen einer Zwillingsbildung die Ursache sind, und dass die Asterie einer gestreiften äusseren Krystallfläche sich zuweilen ändert, wenn man eine solche Fläche abschleift und dann durch die Schliffflächen sieht. Beide erwähnen die Untersuchungen nicht, welche Brewster darüber, gleichzeitig mit Babinet, angestellt hat, indem er theils natürlich vorkommende corrodirte Flächen beobachtete, theils durch leichtes Aetzen oder auch Rauhschleifen die innere Structur für das Licht wirksam bloslegte. Brewster hat in dieser Weise Krystalle von Topas, Granat, Amphibol, Axinit, Boracit, Liparit, Magnetit, Amethyst, Diamant, und durch Aetzung Krystalle von Calcit, Alaun, Liparit, Apophyllit, essigsaurem Kupferoxyd-Kalk, schwefelsaurem Kali u. a. untersucht.

Bei den Aetzungen, wozu er Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, auch Flussäure, anwendete, bemerkte er, dass, je nach der Art des Aetzmittels, die Figuren verändert werden, und dass durch mechanisches Abreiben auf einem Schleifstein oder mit einer Raspel oder Feile ähnliche Figuren, doch nicht rein, entstehen und merkwürdigerweise in der Lage verkehrt gegen die durch Aetzen gebildeten. Diese Figuren erscheinen bei reflectirtem Licht (von einer Kerzenflamme) und auch bei transmittirtem, und können,

wenn man die geätzte Fläche in Hausenblase abdrückt, bei durchfallendem Licht untersucht werden.

Brewster hat genauer nur Krystalle des tesseralen, hexagonalen und quadratischen Systems untersucht, für das rhombische, klinorhombische und klinorhomboidische konnte er durch Aetzungen keine bestimmten Resultate erlangen.

Die folgenden Beobachtungen mögen 'als ein Beitrag zur Kenntniss dieses Asterismus dienen.

Wenn man Krystallflächen durch Aetzung beobachten will, so ist vorzüglich darauf zu achten, dass diese Flächen eben und spiegelnd seien, und dass man mit der schwächsten Aetzung beginne. Für sehr leicht in Wasser lösliche Salze habe ich folgendes Verfahren gebraucht. Ich durchfeuchtete ein Stück feinen Kleidertuches mit Wasser und liess einen Theil daneben trocknen; ich legte dann die Krystallfläche auf den trocknen Theil eben auf und fuhr mit ihr in die feuchte Stelle und gleich wieder zurück; je nach Umständen wurde dieses öfters wiederholt. Das Tuch legt man auf eine Glasplatte oder dergl. Die Beobachtung macht man mit einer Kerzenflamme, am besten in einem sonst dunklen Zimmer, und hält den Krystall zwischen Daumen und Zeigefinger beider Hände nahe und tief bei der Kerze, dass das Licht möglichst senkrecht einfalle. Der Krystall wird dann gedreht bis das Bild des Lichtreflexes auf der Fläche deutlich gesehen wird und dabei das Auge so nahe gebracht als es geschehen kann. Auf den Tisch legt man an die Stelle, über welcher man den Krystall beobachtet, ein schwarzes mattes Papier. Gestattet die Durchsichtigkeit auch transmittirtes Licht zu beobachten, so hält man den Krystall mit Daumen und Zeigefingern, wie vorhin gesagt, das Seitenlicht möglichst abschliessend, ebenfalls ganz nahe an das Auge und sieht durch denselben nach der Kerzenflamme. Dabei ist zu beachten, dass man die Lichtfigur meistens erst deutlich erkennt, wenn man zwei bis drei und mehr Schritte von der Flamme entfernt steht. Für die Beurtheilung des Lichtbildes hat man auch daran zu denken, ob nur *eine* Fläche oder zugleich deren parallele geätzt wurde, weil letztere oft das Bild der ersteren verkehrt giebt, daher z. B. bei *einer* geätzten Fläche

ein dreistrahliger Stern zu sehen, dagegen ein sechsstrahliger, wenn auch die parallele Fläche geätzt wurde u. s. w.

Sehr schön zeigen sich die Bilder, wenn man die Krystallplättchen in geschwärzte Korkplatten fasst und mit einem Theaterperspectiv auf etwa 8 Schritte nach der Flamme sieht und den Krystall zwischen das Auge und das Ocular bringt.

Am leichtesten sind solche Bilder am Alaun hervorzubringen und zu beobachten. Wenn man über die eine glatte Oktaëderfläche ein oder zwei Mal mit einem feuchten Tuche hinfährt und dann mit einem trocknen, so erscheint sogleich ein dreistrahliger Stern, in der Hauptform ähnlich Fig. 1, bei öfterem Befeuchten ändert er sich im Centrum und kommen noch drei kurze Strahlen zwischen den ersten hervor, augenblicklich aber wird der Stern in den sechsstrahligen, Fig. 2, umgewandelt, wenn man in erwähnter Weise den Krystall mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure überfährt. Ich verbrauchte meistens 1 Vol. concentrirte Säure und 1 oder 2 Vol. Wasser. Weiteres Befeuchten mit Wasser (und Abtrocknen) ändert den sechsstrahligen Stern wieder in den dreistrahligen um. Brewster giebt auch an, dass eine geätzte Fläche, auf welcher Dreiecke wie in Fig. 3 sichtbar werden, sich wieder vollkommen herstelle, wenn man den Krystall in eine gesättigte Alaunlösung tauche, und dass die Ergänzung und Ausfüllung der angegriffenen Stellen in dieser Weise mit unbegreiflicher Schnelligkeit vor sich gehe*). Ich konnte das nicht ganz so finden, doch erhielt ich normale Flächen, wenn ein geätzter Alaunkrystall in eine warme nicht zu concentrirte Alaunlösung getaucht und dann freiwilligem Trocknen überlassen wurde. Die Flächen des Hexaëders und Rhombendodekaëders, welche am Alaun oft in Combination mit dem Oktaëder vorkommen verhalten sich so, dass auf jenen durch leichtes Aetzen ein rechtwinkliges

---

*) *The singular fact in this experiment is the inconceivable rapidity with wich the particles in the solution fly into their proper places upon the disintegrated surface, and become a permanent portion of the solid crystal* a. a. O. p. 174.

Kreuz, auf diesen ein in der kurzen Diagonale der Dodecaëderfläche liegender Lichtstreifen entsteht. Diese Bilder verändern sich durch Salzsäure nicht. Das rechtwinklige Kreuz auf der Hexaëderfläche zeigt sich parallel den Seiten und nach den Diagonalen der Fläche, das erstere bleibt auch bei schief einfallendem Lichte rechtwinklig, das letztere aber wird dabei schiefwinklig. — Kalialaun, Ammoniakalaun und Chromalaun verhielten sich ganz gleich. Den dreistrahligen Stern der Oktaëderflächen sieht man öfters auch an natürlichen Krystallen von *Liparit* und *Magnetit.*

Wenn man eine Oktaëderfläche des Liparit auf einer groben breiten Feile matt reibt und dann die Fläche mit Wasser reinigt und trocknet, zeigt sich ebenfalls der dreistrahlige Stern bei durchfallendem Lichte, die Strahlen nach den Winkeln des Dreiecks gerichtet. An einem zollgrossen in die Länge gezogenen hemitropischen Krystall von *salpetersaurem Strontian* war der Stern auf den Oktaëderflächen ähnlich Fig. 4 (mit Wasser geätzt) und gingen die Strahlen nicht rechtwinklig nach der Combinationskante der Oktaëder- und Würfelfläche oder nach den Winkeln der Oktaëderfläche, sondern standen schief dagegen. Die Würfelflächen zeigten bei wiederholtem Aetzen mit Wasser die Fig. 5. —

Im *quadratischen System* beobachtete ich auf der *basischen Fläche* der tafelförmigen Krystalle des *Apophyllit* von Fassa beim Durchsehen gegen die Kerzenflamme deutlich ein Lichtkreuz in der Lage der Diagonalen, ebenso am *Kaliumeisencyanür* bei einem Hauch von Aetzung durch Wasser; am *schwefelsauren Nickeloxyd* bei reflectirtem Licht auf der basischen Fläche die Fig. 6. —

Auf den Flächen der *Quadratpyramide* am *phosphorsauren Ammoniak* und *arseniksauren Kali* zeigt sich, nach leichtem Aetzen durch Wasser, das Reflexionsbild eines dreistrahligen Sternes, dessen Strahlen aber nicht wie beim Oktaëder nach den Winkeln, sondern nach den Seiten der Dreiecke gehen und sich unter zweierlei Winkeln schneiden, wie die senkrechten nach diesen Seiten.

Im *hexagonalen System* bietet der *Calcit* durch Aetzen mit Salzsäure und Salpetersäure schöne Erscheinungen, die

zum Theil schon Brewster beschrieb. Man taucht den Krystall in die Säure und dann in Wasser und trocknet ihn mit einem weichen Stück Leinen. Beim Eintauchen in Salzsäure (1 Vol. Säure 1 Vol. Wasser) erhält man auf der Fläche des Spaltungsrhomboëders die Lichtfigur 7; der kurze nach dem Randeck gehende Strahl *r* verlängert sich oft bei wiederholtem Aetzen in der angegebenen Art ähnlich den übrigen und es entstehen nach aussen breiter werdende Lichtbüschel, die man besonders schön bei durchfallendem Lichte sieht. Höchst auffallend ist die Veränderung, welche Fig. 7 erleidet, wenn man den Krystall in Salpetersäure (mit 1 Vol. Wasser verdünnt) eintaucht, es zeigt sich dann Fig. 8. Man kann an dieser Figur leicht an einem Krystall erkennen, ob er in Salpetersäure getaucht worden war oder nicht, und kann durch die Figuren Salz- und Salpetersäure unterscheiden. Bei solchem Aetzen erscheinen auf der Rhomboëderfläche mikroskopische Dreiecke, deren eine Spitze nach dem Scheiteleck gerichtet ist, also entgegengesetzt dem Strahl *r*. Diese Dreiecke rühren von Vertiefungen her, welche einer dreiseitigen Pyramide (Scheitelstück eines Rhomboëders) entsprechen.

Bei durchfallendem Lichte sind die Erscheinungen folgende:

Wenn *eine* Fläche mit *Salzsäure* geätzt wurde, zeigt sich ein Stern aus drei nach aussen breiter werdenden Lichtbüscheln; wenn auch die parallele Gegenfläche geätzt wurde, erscheint der Stern sechsstrahlig. Wenn zwei parallele Flächen mit *Salpetersäure* geätzt wurden, so zeigt sich beim Durchsehen ein schiefwinkliges Kreuz, an den stumpfen Winkeln mit Lichtflecken. — Von Interesse ist auch das Verhalten des sogenannten *Streifenspathes*, bekanntlich einer Hemitropie von R in oscillatorischer Wiederholung, wo die Drehfläche — $\frac{1}{2}$ R; dabei ist eine Fläche des Spaltungsrhomboëders nach der langen Diagonale gestreift, die übrigen sind glatt. Betrachtet man aus einiger Entfernung durch letztere Flächen eine Kerzenflamme, indem man den Hauptschnitt des Krystalls (durch die Scheitelkante) vertical stellt, so erscheinen Rauten ähnlich Fig. 9, deren Kreuzungspunkte die Lichtflamme, zum Theil mit

prismatischen Farben, zeigen. Durch die gestreifte Fläche sieht man dieses Bild nur verzogen. Aetzt man einen solchen Krystall, so erscheinen die glatten Flächen nun auch gestreift wie Fig. 10 die Fläche *b* und *c* und nun erscheint beim Durchsehen gegen die Flamme ein diese Linien rechtwinklig schneidender Lichtstreifen, in welchem nach gleichen Abständen die Flamme in mehreren Lichtflecken sich zeigt.

Volger nimmt an, dass alle Calcit-Kernformen Drillingsbildungen, durch dreifache Wiederholung des eben angeführten Gesetzes seien. Damit stimmt das optische Verhalten nicht überein, denn die Krystalle, an denen die erwähnte hemitropische Aggregation deutlich sichtbar, zeigen im polarisirten Lichte durch die basischen Flächen ganz eigenthümliche Erscheinungen, welche an den gewöhnlichen Calcit-Kernformen nicht vorkommen. Ich habe diese Erscheinungen in den Münchner Gel. Anz. beschrieben. 1855. Nr. 18.

Am *hexagonalen Prisma* des Calcit's erscheint beim Aetzen durch mehrmaliges Eintauchen in verdünnte Salzsäure Fig. 11, auf den abwechselnden Flächen immer wie 1 und 2; der parallel der Axe gehende Strahl ist den Scheitelkanten des Spaltungsrhomboëders nach oben und unten zugekehrt. Ich beobachtete diese Bilder bei reflectirtem Lichte an zwei zollgrossen Krystallen von Andreasberg. Wenn man am Spaltungsrhomboëder des Calcit eine Fläche auf einer breiten Feile durch Reiben mit kreisförmiger Bewegung matt schleift, dann die Fläche mit Wasser reinigt und trocknet, so zeigt sich beim Durchsehen gegen eine Lichtflamme eine Lichtlinie in der Richtung der kurzen Diagonale der Fläche; ebenso zeigt sich auf der basischen Fläche ein regelmässiger dreistrahliger Stern, dessen Strahlen nach den Combinations-Kanten mit dem Spaltungsrhomboëder gerichtet sind. Zuweilen geht, den Winkel von 120^0 theilend, noch ein vierter Strahl durch den Stern.

Am *Dolomit* ist die Erscheinung ähnlich wie beim Calcit, wenn man ein Spaltungsstück mit Salzsäure ätzt, indem man es einige Tage in der Säure liegen lässt oder die Einwirkung durch Erwärmen beschleunigt. Das Reflexions-

bild ist aber von dem des Calcits dadurch verschieden, dass der Winkel zwischen den Strahlen *a* merklich stumpfer, und dass der Strahl *r* sehr kurz und nicht wie beim Calcit dem *Randeck*, sondern dem *Scheiteleck* zugewendet ist. *Bei diesem Aetzen zeigen sich an den Scheitelkanten matte und gestreifte Zuschärfungsflächen.*

Mit Salpetersäure erhielt ich nur verzerrte Bilder, auch durch Rauhschleifen konnte ich den Lichtstreifen nicht sehen wie beim Calcit.

Am *Magnesit* von Snarum in Norwegen, ist, wenn ein Spaltungsstück einige Zeit in Salzsäure gekocht wird, das Reflexionsbild ähnlich wie beim Dolomit, doch scheint der Winkel zwischen *a* und *a* noch grösser und der Strahl *r* sehr kurz, aber auch dem Scheiteleck zugewendet.

Siderit (aus dem Nassau'schen) verhielt sich, in Salzsäure gekocht, ähnlich wie Dolomit. —

Im rhombischen System beobachtete ich am *weinsteinsauren Kali-Natron* an ziemlich grossen Krystallen auf der basischen Fläche, welche mit einem mit Wasser befeuchteten und dann mit einem trockenen Tuch überfahren wurde, die schöne Reflexfigur 12, die sich bei öfterem Aetzen mannichfaltig ändert und beim Durchsehen wie Fig. 13 aussieht. Als ich statt Wasser Salzsäure anwendete, verschwand die Figur 12 zu einem rhombischen unbestimmten Lichtflecken, sie kam aber sogleich wieder zum Vorschein, als die Fläche mit einem wasserfeuchten Tuch überfahren wurde.

Wenn man ein Prisma von *Nitroprussidnatrium*, die Combination des rhombischen Prisma's von 105° 10' mit der makro- und brachydiagonalen Fläche, höchst leicht mit Wasser ätzt, so zeigt es die Reflexionsfiguren wie sie, das Prisma aufgewickelt, die Fig. 14 darstellt. Bei einer gewissen Neigung kann man die Strahlen auf den p Flächen des rhombischen Prisma's ziemlich gleich gross erhalten und erscheint auch wohl nur ein dreistrahliger Stern; die Kreuze gehören den makro- und brachydiagonalen Flächen an. —

Am *Kaliumwismuthchlorid* erscheint durch einen Hauch von Aetzung mit Wasser auf der basischen Fläche ein schiefwinkliges Kreuz, ziemlich nach den Seiten des Rhombus dieser Fläche, auch ein Lichtstreif nach der langen

Diagonale; am *Chlorbaryum* unter denselben Umständen ein Lichtstreif nach der kurzen Diagonale der gewöhnlichen rhombischen Tafeln; bei weiterem Aetzen zeigen sich daneben noch Lichtflecken aber kein Streifen nach der langen Diagonale.

Am *ameisensauren Strontian* erscheint ein Kreuz nach den Diagonalen der rectangulären tafelförmigen Krystalle. An den tafelförmigen Krystallen von *Kaliumeisencyanid* erscheint auf der brachydiagonalen Fläche bei einem Hauche von Aetzung mit Wasser ein schönes schiefwinkliges Lichtkreuz nach den Combinationskanten mit der Pyramide und ein Streifen rechtwinklig zur Axe wie Fig. 15. Bei vorsichtigem weiteren Aetzen erscheint Fig. 16. Auf der Fläche werden kleine Rhomben in der Stellung sichtbar wie sie die Figur 15 und 16 angiebt. Die Lichtfiguren zeigen sich besonders schön bei durchfallendem Lichte, wenn man das Krystallblättchen in ein geschwärztes Stück Pappe fasst. —

Im *klinorhombischen System* konnte ich schöne Krystalle von *schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia* ringsum beobachten. Die Seitenflächen des Prisma's von 109° 12′ zeigen aufgerollt die Reflexionsbilder Fig. 17 und zwar die am klinodiagonalen Hauptschnitt anliegenden Flächen 1 und 2 auf der Vorderseite des Hendyoëders (also die Endfläche gegen den Beobachter geneigt) die Kreuztheile a nach oben gegen die stumpfe Randkante an der Endfläche geneigt, die *b* aber nach unten; ebenso, aber gegen vorne gekehrt, zeigen sich diese Kreuze auf den Flächen 3 und 4 an der Rückseite des Hendyoëders. Die isomorphen Verbindungen: *schwefelsaures Nickeloxyd-Ammoniak*, *schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak*, *schwefelsaures Nickeloxyd-Kali* und das ähnliche *Kobaltsalz* verhielten sich ganz ähnlich.

An einem sehr schönen Krystall von *schwefelsaurem Manganoxydul-Ammoniak* war die rechte Hälfte des Kreuzarmes *c* an der Fläche 2 kürzer und mit einem elliptischen Flecken begrenzt, ebenso der linke Kreuzarm entsprechend auf der Fläche 3. — Das *schwefelsaure Kupferoxyd-Kali* zeigte diese Reflexfiguren nur undeutlich.

Am *Gyps* zeigt sich auf der vollkommenen Spaltungsfläche, wenn man eine Platte einige Tage in Wasser legt oder kürzere Zeit in verdünnte Salzsäure, bei reflectirtem und durchgehendem Licht ein schöner Lichtstreifen, rechtwinklig oder fast rechtwinklig zur Spaltungsfläche, welche durch den muschligen Bruch charakterisirt ist, Fig. 18.

Im *klinorhomboidischen System* beobachtete ich den *Kupfervitriol*, Fig. 19. Bei sehr leichter Aetzung zeigte sich auf der Fläche *p'* ein kreuzförmiger Lichtschein Fig. 20; auf *p* ein zur Prismenkante rechtwinkliger Lichtstreifen Fig. 21 und auf der Endfläche 0 das Reflexionsbild Fig. 22, das Dreiblatt bei einer gewissen Neigung gegen das Eck *c* gewendet. Diese Bilder wurden an zwei sehr schönen Krystallen mit glatten Flächen beobachet; im Allgemeinen sind die Flächen dieser Krystalle nicht eben genug. —

Ich habe hier nur die Fälle beschrieben, wo die Lichtfiguren sich deutlich zeigen; an manchen Salzen, die ich weiter untersuchte, z. B. Eisenvitriol, Bittersalz, Zinkvitriol, chromsaures Kali, Salpeter etc., konnte ich zu keinem bestimmten Bilde gelangen, weil wahrscheinlich ein anderes weniger rasch angreifendes Aetzmittel als Wasser, welches ich anwendete, erforderlich ist. —

Die mikroskopischen Beobachtungen geätzter Flächen von Leydolt haben zwar gezeigt, dass die Krystalle aus Molekülen bestehen, deren Formen in die Krystallreihe des regelrecht gebauten Aggregates gehören und ebenso haben die Untersuchungen von Volger und Scharff dargethan, dass der Bau ein sehr mannigfaltiger und complicirter sei; die Brewster'schen *Lichtfiguren* aber erweisen dieses in einem noch höheren Grade. Wie muss eine Lagerung der Moleküle und eine Verschiedenheit ihrer Theile beschaffen sein, welche, wie z. B. am Calcit, für die Aetzung durch Salzsäure sich ganz anders verhält als für die durch Salpetersäure, und wenn nicht zu bezweifeln, dass alle Linien dieser Figuren Streifungen und Richtungen andeuten, die zu ihnen rechtwinklig stehen, welcher Bau kann die Veränderungen hervorbringen, die mit jedem Hauche einer weiteren Aetzung wechseln und die mannigfaltigen Curven und Ranken, wie wir sie an den durch Salpetersäure geätzten

Rhomboëderflächen des Calcit und an vielen anderen Krystallen wahrnehmen!

Die theoretische Krystallogenie steht hier so zu sagen vor einem Spiegel, der alle Schwierigkeiten und Räthsel zeigt, die sie besiegen und lösen soll, und es ist vorläufig nicht abzusehen, dass sie je zu solcher Lösung gelangen wird. Schon Brewster sagte darüber — „*in whatever way crystallographers shall succeed in accounting for the various secondary forms of crystals, they are then only on the threshold of their subject. The real constitution of crystals would be still unknown; and though the examination of these bodies has been pretty diligently pursued, we can at this moment form no adequate idea of the complex and beautiful organisation of these apparently simple structures.*“ *A. a. O. p.* 164.

LXV.

Zur Naturgeschichte der Torfmoore.

Zweiter Beitrag von

Prof. Dr. **Alexander Petzholdt.**

(Im Auszuge aus dem Archiv für die Naturkunde Liv-, Est- und Kurlands, erster Serie, Bd. III. pag. 75—104).

Das Folgende ist eine Fortsetzung meiner chemischen Untersuchung des Torflagers von Awandus (dies. Journ. LXXXIII, 1), es erstreckt sich dieselbe aber nicht blos auf das Hochmoor von Awandus, sondern auch auf ein Grünlandsmoor*) aus der Nähe von Dorpat.

I. Das Torflager von Awandus.

Wie bereits früher erwähnt, so hat das grosse Torflager von Awandus nach seiner Mitte zu eine Mächtigkeit

---

*) Bekanntlich theilt man nach Steenstrup die Moore ein in „Waldmoore“, „Wiesen- oder Grünlandsmoore“. und in „Hochmoore.“

von circa 22 Fuss, und da ich wünschte, das Material zu einer abermaligen und zwar umfassenderen Untersuchung nicht, wie früher geschehen, vom Rande dieses Torflagers, wo dessen Abbau seit einiger Zeit bereits in Angriff genommen worden ist, sondern mehr aus der Mitte, wo es noch ganz unaufgeschlossen daliegt, zu entnehmen, und namentlich hier über die Beschaffenheit der Grenze zwischen dem eigentlichen Torflager und seinem Untergrunde weitere Auskunft zu erhalten, so wurde an einer ziemlich in der Mitte des Moores gelegenen Stelle der Versuch gemacht, einen Schacht abzuteufen. Allein dieser Versuch missglückte; denn nachdem die Arbeiter etwa 2 Faden tief eingedrungen waren, hob sich plötzlich der Boden des Schachtes und das mit Gewalt hervorstürzende den Schacht ausfüllende Wasser brachte die Leute in Lebensgefahr. Auch der Versuch, mit dem Erdbohrer Material zu gewinnen, musste aufgegeben werden, da der bohrende Theil, abgesehen davon, dass er seiner Engigkeit wegen zu wenig Material fasste, auch seiner sonstigen Form nach nicht gut gebraucht werden konnte, um das Erbohrte durch darüberstehendes Wasser mit Sicherheit heraufzubringen. Doch konnte ermittelt werden, dass die Mächtigkeit des Torflagers an der betreffenden Stelle 21 Fuss betrug, und dass zwischen ihm und seinem Untergrunde eine scharfe Grenze zu sein schien.

Unter solchen Umständen blieb nichts übrig, als zu dem am Rande des Moores gelegenen Torfstich zurückzukehren und von hier das Untersuchungsmaterial zu entnehmen, das geschah nicht weit von dem Punkte, wo das zur früheren Untersuchung verwendete Material eingesammelt worden war. Allein während früher das ganze 9 Fuss mächtige Lager in 3 Etagen getheilt und aus der Mitte je einer solchen Etage eine Torfprobe genommen ward, so wurde diesesmal die gesammte Mächtigkeit des Lagers Fuss für Fuss abgetheilt, und aus der Mitte einer jeden solchen Lage etwa $\frac{1}{4}$ Cubikfuss Torf zur Untersuchung eingesammelt, und eben so wurde der 1 Fuss 3 Zoll mächtige Untergrund des Torflagers, der auf festen Kalksteinschichten auf-

lagerte, in 3 Etagen getheilt und von jeder derselben eine Probe genommen.

Da es von keinem Interesse war, abermals auf die Elementaranalyse des Torflagers einzugehen, so wurde nur die Menge und Zusammensetzung der Asche dieser 9 Torfarten (nach der früher angegebenen Methode) ausgeführt. Die Tabellen Nr. I und Nr. II enthalten die Resultate dieser Untersuchungen, und zwar ist in beiden Tabellen die oberste Schicht mit Nr. 1, die unterste mit Nr. 9 bezeichnet.

Tabelle Nr. I.

Aschengehalt des Torfes von Awandus, nachdem er bei 120° C. getrocknet worden war:

Die Schicht Nr. 1 gab 4,28 p.C. einer sehr leichten, hellgelb gefärbten Asche.
„ „ Nr. 2 gab 1,60 p.C. einer eben solchen Asche.
„ „ Nr. 3 gab 2,50 p.C. ditto.
„ „ Nr. 4 gab 3,00 p.C. ditto.
„ „ Nr. 5 gab 4,80 p.C. ditto.
„ „ Nr. 6 gab 10,69 p.C. einer schweren, stark rothbraun gefärbten Asche.
„ „ Nr. 7 gab 7,83 p.C. ditto.
„ „ Nr. 8 gab 12,57 p.C. einer ebenfalls schweren, aber wieder heller gefärbten Asche.
„ „ Nr. 9 gab 37,53 p.C. ditto.

Aus der Tabelle Nr. II ersieht man aber die qualitative Zusammensetzung der Aschen dieser verschiedenen Torfschichten.

Tabelle Nr. II.

100 Theile der Asche des Torfes von Awandus enthielten in den Schichten:

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.	Nr. 5.
Unlösliches	58,800	7,990	4,278	4,550	3,790
Lösliche Kieselsäure	6,460	0,415	0,521	0,873	0,681
Chlor	0,275	0,498	0,253	0,260	0,317
Schwefelsäure	4,230	30,475	23,601	18,896	25,953
Phosphorsäure	5,570	4,602	4,144	2,786	4,140
Eisenoxyd	5,906	13,263	15,443	17,294	13,792
Thonerde	8,570	5,515	1,694	0,122	0,000
Kalkerde	6,555	30,319	36,518	40,226	39,132
Magnesia	1,824	1,776	1,137	0,649	0,823
Kali	1,762	2,211	1,874	1,102	1,014
Natron	0,048	1,730	1,793	0,092	0,061
Kohlensäure	0,000	1,206	8,744	13,150	10,297
Summa	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

	Nr. 6.	Nr. 7.	Nr. 8.	Nr. 9.
Unlösliches	2,360	5,766	5,886	42,342
Lösliche Kieselsäure	0,298	0,102	0,043	2,242
Chlor	0,089	0,174	0,254	0,143
Schwefelsäure	37,823	31,366	20,474	16,866
Phosphorsäure	1,899	1,038	4,292	0,548
Eisenoxyd	29,824	28,020	13,748	12,350
Thonerde	0,294	2,584	1,669	4,184
Kalkerde	36,319	27,153	38,537	18,436
Magnesia	0,272	0,551	0,705	0,402
Kali	0,795	0,581	0,607	0,351
Natron	0,027	0,091	0,075	0,045
Kohlensäure	0,000	2,574	13,710	2,091
Summa	100,000	100,000	100,000	100,000

Bei den in der Tabelle Nr. I verzeichneten Aschenmengen der einzelnen Torfschichten fällt zunächst der Umstand auf, dass nicht, wie man erwarten sollte, und wie auch aus der früheren Untersuchung des Torflagers hervorging, eine stetige Vermehrung der Aschenmenge von oben nach unten stattfindet; es scheint daher die jetzige Untersuchung der früheren zu widersprechen. Allein das scheint nur so. Das früher untersuchte Material wurde ja aus der Mitte von je 3 Etagen, deren jede circa 3 Fuss mächtig war, entnommen, so dass, wenn man die früher gewonnenen Resultate mit den jetzigen vergleichen will, man das Analogon zu dem dort mit „oberste Schicht" bezeichneten Material in dem ungefähren Niveau der jetzigen Nr. 2, das mit „mittelste Schicht" bezeichnete Material im Niveau unserer jetzigen Nr. 5, und endlich das mit „unterste Schicht" bezeichnete Material im Niveau unserer Nr. 8 zu suchen hat. Die in der That obersten und untersten Schichten, jetzt mit Nr. 1 und Nr. 9 bezeichneten, sind bei der früheren Untersuchung gar nicht in Betracht gezogen worden. Lässt man daher diese beiden Schichten jetzt unberücksichtigt, so stellt sich auch bei der neuen Untersuchung das Factum der steten Zunahme der Asche in der Masse des Torfes von oben nach unten mit Sicherheit heraus, mit alleiniger Ausnahme der Schicht Nr. 6, von welcher Anomalie sogleich weiter gesprochen werden soll.

Der ansehnliche Aschengehalt der untersten Schicht erklärt sich übrigens vollständig durch den der Asche beigemengten Untergrund, wie aus der Betrachtung der Ta-

belle II ersichtlich wird, wo die aufgeführte grössere Menge des in Salzsäure „Unlöslichen“ ein deutlicher Beweis für die Richtigkeit der oben angegebenen Ursache ist, auch wenn man nicht schon äusserlich an der physikalischen Beschaffenheit des Torfes diesen Zustand zu erkennen vermocht hätte. Was aber den grossen Aschengehalt der obersten, unmittelbar unter der Pflanzendecke liegenden mit Nr. 1 bezeichneten Schicht anlangt, so wird auch dieser durch die Tabelle Nr. II erklärlich; auch hier zeigt die Untersuchung der Asche eine grosse, weit über die Hälfte ihres Gewichts betragende Quantität von in Salzsäure „Unlöslichem“, was ohne Zweifel atmosphärischem Staube zugeschrieben werden muss. Ich bitte in Betreff dieses Gegenstandes das nachzusehen, was ich auf p. 13 der weiter oben citirten Abhandlung bereits verlautbart habe.

Ueberblickt man die in der Tabelle Nr. II aufgeführten Zahlenverhältnisse noch weiter, so ist ferner auffällig der grosse Gehalt an Schwefelsäure und Eisenoxyd in Nr. 6 und zum Theil auch in der Schicht Nr. 7. Beide Schichten enthalten nämlich Schwefeleisen (Schwefelkies), woraus denn auch die erwähnte Anomalie des grossen Aschengehaltes der Schicht Nr. 6 hervorgeht. Das Schwefeleisen, als Bestandtheil dieses Torflagers, konnte bei der früheren Untersuchung natürlich nicht gefunden werden, weil es nur auf einen Theil des Torflagers beschränkt ist, eben nur auf die Schicht Nr. 6 und 7, und man sieht daraus, wie vorsichtig man bei allgemeinen Schlussfolgerungen aus unzureichend vorliegenden Prämissen sein muss.

Ferner ist es nicht ohne Interesse, eine Vergleichung anzustellen, zwischen der Zusammensetzung der Asche der früher und der jetzt untersuchten Schichten aus ungefähr gleichem Niveau, für welchen Zweck ich der besseren Uebersicht wegen nachstehende Tabelle angefertigt habe.

Tabelle Nr. III.

100 Theile der Asche des Torfes Awandus enthielten (nach Abzug der Kohlensäure):

	Oberste Schicht (ältere Unters.)	Nr. 2. (neue Untersuchung.)	Mittlere Schicht (ältere Unters.)	Nr. 5. (neue Untersuchung.)	Untere Schicht (ältere Unters.)	Nr. 8. (neue Untersuchung.)
Unlösliches	7,42	8,09	4,39	4,23	3,91	6,82
Lösliche Kiesels.	0,70	0,42	0,57	0,76	0,12	0,05
Chlornatrium	0,57	0,50*)	0,47	0,35*)	0,23	0,29*)
Schwefelsäure	38,72	30,85	25,70	28,93	28,14	23,73
Phosphorsäure	2,25	4,66	1,39	4,61	0,69	4,97
Eisenoxyd	4,45	13,42	14,60	15,38	20,68	15,93
Thonerde	7,81	5,58	1,47	0,00	3,85	1,94
Kalkerde	33,10	30,69	49,31	43,62	41,04	44,66
Magnesia	1,64	1,80	0,71	0,92	0,49	0,82
Kali	0,82	2,24	0,47	1,13	0,32	0,70
Natron	2,52	1,75	0,92	0,07	0,53	0,09
Summa	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bemerkung. 100 Th. der oben genannten Asche enthalten:

Kohlensäure	0,70	1,21	12,91	10,30	9,40	13,71

Man vergesse bei dieser Vergleichung nicht, dass die hier nebeneinander gestellten Zahlen die Resultate der Urtersuchung von Aschen sind, welche Torfmassen von verschiedenen Localitäten und von nur ungefähr gleichem Niveau ihrer Lagerung angehören. Besonders auffällig ist, wenn man von dem Natron absieht**), das Verhältniss des Kali und der Phosphorsäure in beiden Untersuchungen, denn überall ist bei der zweiten Untersuchung mehr gefunden worden, und zwar vom Kali über die doppelte, und von der Phosphorsäure über die doppelte, dreifache und sogar siebenfache Menge.

Zur Untersuchung des Untergrundes des Torflagers wurden Proben, und zwar von der untersten Lage, aus der Mitte, so wie von oben genommen, da Anlass vorhanden war, zu vermuthen, dass dieser Untergrund seiner Gesammtmasse nach nicht gleich zusammengesetzt sei. Die Ana-

---

*) Hier ist nur Chlor zu verstehen.

**) Der grössere Befund von Natron bei den älteren Untersuchungen ist unrichtig. Es wurde leider zu spät die Unzuverlässigkeit der damals eingeschlagenen Methode, die Alkalien zu bestimmen, erkannt. Bei der neuen Untersuchung ist dieser Fehler vermieden worden.

lyse hat diese Vermuthung bestätigt, wie man aus der nachstehenden Tabelle ersieht.

Tabelle Nr. IV.

Untergrund des Torflagers von Awandus (bei 120° C. getrocknet).

	Schicht Nr. 1.	Schicht Nr. 2.	Schicht Nr. 3.	Untergrund (ältere Unters.)	Kalkstein a. Schicht Nr. 3.
In Salzs. Unlösliches	94,60	91,27	77,77	67,83	3,12
Eisenoxyd u. Thonerde	3,73	3,23	5,31	4,20	
Spuren von Schwefels.	—	—	—	—	—
Kohlensaurer Kalk	1,31	4,09	11,32	26,93	94,48
Kohlensaure Magnesia	0,36	1,41	5,60	1,04	2,40
Summa	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bemerkung. 100 Theile des Untergrundes enthielten:

Organ. Substanzen	4,22	1,1	1,1	0,8	0,0

Es verhält sich demnach der Kalk zur Magnesia:

in der Schicht Nr. 1 = 100 : 27,4,
in der Schicht Nr. 2 = 100 : 34,4,
in der Schicht Nr. 3 = 100 : 48,6,
in dem Kalkstein = 100 : 2,5.

In dieser Tabelle bedeutet Nr. 1 die oberste, Nr. 2 die mittlere, Nr. 3 die unterste Lage des Untergrundes, unmittelbar über dem festen Kalkstein; die mit „Untergrund" bezeichnete Rubrik bringt zur Vergleichung die bereits früher mitgetheilten Ergebnisse der älteren Untersuchung dieses Torfuntergrundes; und die mit „Kalkstein" überschriebene Rubrik zeigt die chemische Zusammensetzung eines der Kalksteine, welche in der Masse des Untergrundes Nr. 3 zahlreich eingebettet waren.

Wenn man nun annimmt, dieser Untergrund sei aus der Zersetzung des unterliegenden Kalksteins [illegible] so liegt das schwierig zu erklärende Factum [illegible] denn komme, dass das Verhältniss des [illegible] zur kohlensauren Magnesia in den [illegible] des Untergrundes ein ganz anderes ist, [illegible] steine. Wie man aus der Tabelle [illegible] Untergrunde die Menge der Magnesia [illegible] nach unten in einem stark anstei[illegible] dass man zur Annahme berechtigt [illegible]

auf einen reinen Dolomit treffen; statt dessen aber ergiebt sich ein sehr magnesiaarmer Kalkstein, aus welchem dieser Untergrund hervorgezogen ist.

Das Resultat der früheren Untersuchung des Untergrundes (jetzt abermals mitgetheilt in der Rubrik „Untergrund"), stimmt übrigens mit den Resultaten der neueren Untersuchung desshalb nicht, weil das neue Untersuchungsmaterial anders vorbereitet wurde. Während nämlich das zu der früheren Untersuchung verwendete Material durch Absieben mittelst eines groben Siebes nur von den gröberen mineralischen Beimengungen gesondert ward, so wurde dieses Mal ein viel feineres Sieb benutzt, welches zahllose kleine Kalkstückchen, die früher mit durch das Sieb hindurchgegangen waren, zurückhielt; von dem Umstande ganz abgesehen, dass jetzt 3 Proben aus verschiedenen Tiefen gewählt worden waren, während früher nur eine Probe: „aus einer Tiefe*) von etwa 1 Fuss", also von ganz unten, genommen ward.

II. Das Torflager von Rathshof.

Auf dem Territorium des nördlich von Dorpat liegenden Gutes Rathshof befinden sich mehrere Torflager. Vorläufig habe ich es nur mit dem zunächst der Stadt an der nach Reval führenden Strasse bei der steinernen Windmühle gelegenen sogenannten „Hofstorfstich" zu thun.

Die Mächtigkeit dieses Lagers scheint durchschnittlich 8 Fuss zu betragen. Der Verwalter von Rathshof, Herr von Löwen, war so gefällig, mir aus diesem Torflager ein Prisma und zwar in der Art abschneiden zu lassen, dass ich das Untersuchungsmaterial in der Gestalt einer 9½ Fuss langen Säule erhielt, welche in ihrem oberen 8 Fuss betragenden Theile den Torf, in ihrem unteren 1½ Fuss betragenden Theile aber den Untergrund dieses Lagers umfasste.

Die weitere Vorbereitung dieses Materials zur Untersuchung bestand nun darin, dass jene 8 Fuss, welche den Torf enthielten, in 12 gleiche Theile getheilt wurden; von

*) So ist Bd. LXXXIII, p. 7 zu lesen statt „aus einem Teiche".

einem jeden solchen Theile ward alsdann eine etwa 1 Pfd. betragende Portion, und zwar in der Weise abgetrennt, dass der Schnitt durch die ganze Mächtigkeit einer jeden Schicht vertical hindurchging. Nach dem Trocknen ward ein jeder solcher Theil fein zerrieben, und nun erst zur weiteren Untersuchung verbraucht. Es war daher bei solcher Vorbereitung unmöglich, dass irgend etwas übersehen werden konnte, wie es bei der früheren (ersten) Untersuchung des Torfes von Awandus geschah, wo nur von 3 Punkten Material zur Untersuchung eingesammelt ward. Der 1½ Fuss betragende Theil des Prisma, welcher den Untergrund enthielt, wurde in 2 gleiche Theile, in einen oberen und einen unteren getheilt.

Wie oben angeführt, stellt das in Rede stehende Torflager von Rathshof ein sogenanntes Grünlands- (oder Wiesen-) Moor dar.

Die an seiner Oberfläche noch lebend betroffene Flora ist eine durchaus andere als die des Hochmoores von Awandus, und insbesondere kommen 3 Hauptgattungen von Hochmoorpflanzen, nämlich *Sphagnum*, *Cenomyce* und *Calluna*, hier gar nicht vor. *Carices* und *Gramineen* bilden bei dem Rathshof'schen Moore die Hauptmasse der Pflanzen; während *Pyrola*, *Rumex*, *Polygonum Bistorta*, *Polygala*, *Geum rivale*, *Betula fruticosa*, und von *Cryptogamen* einige Arten von *Hypnum*, *Dicranum* und *Polytrichum* beigemengt sind. Der unterliegende Torf zeigt sich wesentlich aus monocotylen Pflanzenresten zusammengesetzt, unter denen die Blattscheiden von *Cyperaceen*, und zwar hauptsächlich von *Carices* so vorwalten, dass die Masse des Torfes fast aus ihnen zu bestehen scheint. Erkennbare Reste von Moosen wurden gar nicht gefunden; mit Ausnahme einer 6 Fuss unter der Oberfläche liegenden etwa 8 Zoll mächtigen Schicht*), welche ihrerseits fast ganz aus Moosen, wahrscheinlich *Hypnum***), zusammengesetzt war.

---

*) Diese Moosschicht ist die im Nachstehenden mit Nr. 10 bezeichnete Schicht.

**) Ich führe hierbei ausdrücklich an, dass unter den Moosen dieser Schicht keine Spur von *Sphagnum* aufgefunden werden konnte.

Die in dem Torfuntergrunde enthaltenen noch erkennbaren Pflanzenreste waren ausser Wurzeln von *Carices* noch zahlreiche Reste von *Equiseten*-Stengeln, obschon letztere in einem solchen Zustande, dass der Verdacht rege geworden ist, es möchten dieselben mit dem Material des Untergrundes gleichzeitig herzugeschwemmt, nicht aber an Ort und Stelle gewachsen sein.

Wenden wir uns jetzt zur chemischen Untersuchung, und fassen zuerst die Tabelle Nr. V ins Auge, in welcher aufgeführt ist, welche Aschenmengen der Rathshof'sche Torf enthält, und zwar ist Nr. 1 die oberste, Nr. 12 die unterste Schicht.

Tabelle Nr. V.

Aschengehalt des Torfes von Rathshof, nachdem er bei 120° C. getrocknet worden war:

Die Schicht	Nr. 1	gab	16,42	p.C.	Asche.
„	„	Nr. 2	gab	13,14	„	„
„	„	Nr. 3	gab	7,62	„	„
„	„	Nr. 4	gab	7,36	„	„
„	„	Nr. 5	gab	8,27	„	„
„	„	Nr. 6	gab	7,50	„	„
„	„	Nr. 7	gab	20,06	„	„
„	„	Nr. 8	gab	12,71	„	„
„	„	Nr. 9	gab	12,31	„	„
„	„	Nr. 10	gab	10,88	„	„
„	„	Nr. 11	gab	14,80	„	„
„	„	Nr. 12	gab	51,33	„	„

Aus dieser Tabelle geht aber leider hervor, dass wir es hier mit keinem „normalen" (wie ich es nennen möchte) Torflager zu thun haben, d. h. mit keinem Torflager, welches von der Einwirkung fremder von aussen her während oder nach seiner Bildung störend auftretender Agentien frei blieb; und doch kann gerade der Zweck, welchen meine Untersuchungen zunächst im Auge haben, nur an solchen normalen Torflagern mit Sicherheit erreicht werden. Von einer regelmässigen Zunahme der Asche, in der Richtung von oben nach unten, ist, wenn man sich blos an vorstehende Tabelle hält, nicht die Rede.

Dennoch wurde die Asche einer jeden Abtheilung der vollständigen chemischen Analyse unterworfen und dabei Folgendes gefunden:

Tabelle Nr. VI.

100 Theile der Asche des Torfes von Rathshof enthielten in den Schichten:

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.	Nr. 5.	Nr. 6.
Unlösliches	27,684	22,468	4,483	3,192	3,629	3,382
Lösl. Kieselsäure	4,322	3,394	0,900	1,012	0,785	0,863
Chlor	0,198	0,089	0,108	0,240	0,171	0,194
Schwefelsäure	4,767	5,120	6,835	8,595	10,182	14,726
Phosphorsäure	2,249	2,129	1,575	1,295	1,612	1,549
Eisenoxyd	8,956	3,716	3,149	4,173	3,846	2,779
Thonerde	4,153	5,333	1,306	0,262	0,703	1,425
Kalkerde	30,121	36,029	47,057	48,886	49,577	48,551
Magnesia	2,908	3,423	5,219	5,014	2,275	3,670
Kali	0,570	0,412	0,570	0,503	0,432	0,814
Natron	0,005	0,002	0,031	0,000	0,000	0,016
Kohlensäure	14,067	17,885	28,767	26,828	26,788	22,031
Summa	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

	Nr. 7.	Nr. 8.	Nr. 9.	Nr. 10.	Nr. 11.	Nr. 12.
Unlösliches	44,250	14,846	10,103	9,745	8,849	69,324
Lösl. Kieselsäure	11,909	4,841	6,179	1,852	0,637	3,467
Chlor	0,168	0,113	0,039	0,007	0,262	0,013
Schwefelsäure	11,852	24,434	28,908	35,962	35,418	5,977
Phosphorsäure	0,803	1,301	1,993	1,204	0,786	0,331
Eisenoxyd	7,673	32,152	28,493	20,212	21,651	6,230
Thonerde	6,877	0,807	0,231	0,938	1,220	5,418
Kalkerde	12,410	17,832	20,286	25,461	23,876	6,772
Magnesia	2,582	2,978	3,184	3,928	3,614	1,632
Kali	1,183	0,647	0,556	0,615	0,485	0,513
Natron	0,048	0,000	0,000	0,047	0,055	0,046
Kohlensäure	0,245	0,048	0,028	0,029	0,147	0,277
Summa	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Jetzt klärt sich manches auf, was bei der Betrachtung der Tabelle Nr. V dunkel blieb.

Zunächst nämlich ergiebt sich, dass der grosse Aschengehalt der untersten Schicht (Nr. 12) von der grossen Menge in Salzsäure unlöslicher Körper herrührt; es stammen dieselben aus dem Untergrunde, der sich übrigens keineswegs scharf von dem Torfe abgrenzte; auch lehrte das bewaffnete Auge, dass es mit Glimmerblättchen gemengter Sand war, also offenbar zur eigentlichen Asche der Torfpflanzen gar nicht gehörte. Auch findet sich jetzt die Ursache des grossen Aschengehaltes der Schicht Nr. 7; sie hat ebenfalls eine starke fremde Beimengung erhalten, wie vor allem der

44 p.C. betragende Posten „Unlösliches" beweist. Die hohen Aschenprocente der Schichten Nr. 1 und 2 endlich sind in derselben Erscheinung begründet.

Ferner stellt sich in der unteren Hälfte des ganzen Torflagers (also in den Schichten Nr. 7—12), verglichen mit der oberen Hälfte (also in den Schichten Nr. 1—6), ein ganz ausserordentlicher Reichthum an Schwefelsäure und Eisenoxyd heraus. Damit derselbe in seinem Verhältnisse zu den anderen Aschenbestandtheilen (namentlich aber zu dem Kalke) noch stärker hervortritt, habe ich in der nachstehenden Tabelle darzustellen versucht, welchen ungefähren Antheil diese beiden Körper an der procentischen Zusammensetzung dieser Aschen nehmen würden, wenn sonstige fremdartige Beimengungen nicht vorhanden wären. Zieht man nämlich das in Salzsäure „Unlösliche", sammt der löslichen Kieselsäure und der Thonerde (welche erstere zum Theil, letztere aber wahrscheinlich vollständig diesen fremdartigen Beimengungen angehört) ab, und berechnet darauf die procentische Zusammensetzung von Neuem, so ergiebt sich nachstehendes Resultat:

Tabelle Nr. VII.

100 Theile der Asche des Torfes von Rathshof enthielten (nach Abzug des in Salzsäure Unlöslichen, der löslichen Kieselsäure und der Thonerde):

	in der Schicht Nr. 1.	in der Schicht Nr. 2.	in der Schicht Nr. 3.	in der Schicht Nr. 4.	in der Schicht Nr. 5.	in der Schicht Nr. 6.
Schwefelsäure	7,50	7,44	7,47	9,38	11,10	15,84
Eisenoxyd	14,09	5,40	3,44	4,55	4,19	2,99
Kalkerde	47,40	52,36	51,45	53,35	54,04	52,22
	Nr. 7.	Nr. 8.	Nr. 9.	Nr. 10.	Nr. 11.	Nr. 12.
Schwefelsäure	32,05	30,73	34,62	41,11	39,66	27,42
Eisenoxyd	20,75	40,43	34,12	23,10	27,60	28,58
Kalkerde	33,57	22,43	24,30	29,11	26,74	31,08

Der bei weitem grösste Theil des Eisenoxyds und der Schwefelsäure der Asche der unteren Torfschichten war in dem uneingeäscherten Torfe als Schwefeleisen (und zwar als Doppeltschwefeleisen) vorhanden, was sich schon während der Einäscherung dadurch zu erkennen gab, dass grosse Mengen von schwefliger Säure entwichen. Eine ge-

nauere Bestimmung jedoch, in welchem Verhältniss zur Schwefelsäure und dem Eisenoxyd das Schwefeleisen beigemengt war, ist bis jetzt noch unterblieben. Jedenfalls liegt in dieser Beimengung ein grosses Hinderniss für die richtige Beurtheilung der Zusammensetzung dieser Aschen. Denn um zu wissen, welcher Theil der Asche den Torfpflanzen angehört, und welcher als von aussen hinzugekommene Beimengung zu betrachten ist, müsste allem zuvor das Schwefeleisen eliminirt werden; und selbst das würde noch nicht ausreichen, da ungewiss bleibt, ob blos Eisen oder auch schwefelsaure (Kalk-) Salze von aussen hinzukamen. Es ist nämlich eben so wohl möglich, dass kohlensaures Eisenoxydul enthaltendes Wasser bei dem Zusammenkommen mit dem schwefelsauren Kalke des Torfes Schwefeleisen bildete, als es möglich war, dass Wasser, welches kohlensaures Eisenoxydul und Gyps zugleich enthielt, in Berührung mit dem Torfe zur Entstehung von Schwefeleisen Anlass gab. Ja es können beide Processe in Gemeinschaft stattgefunden haben, wodurch der Fall nur noch complicirter wird.

Der Untergrund dieses Torflagers stellt sich im frischen und nassen Zustande als eine hellgraue oder schmutzigweisse ziemlich plastische, nach dem Austrocknen hart werdende Masse dar, frei von allen gröberen und kleineren Steinen. Seine Hauptmasse ist ein äusserst feiner, vollkommen weisser, mit Thon und Glimmerblättchen gemengter Sand. Bei der Behandlung mit Salzsäure brauste er schwach, obschon es ungewöhnlich lange dauerte, ehe dieses Brausen begann.

Er ward mir, wie bereits bemerkt, in unmittelbarer Berührung mit dem Torfe in einer Mächtigkeit von 1½ Fuss*) zur Disposition gestellt. Ich theilte denselben in 2 gleiche Theile (einen oberen Nr. 1 und einen unteren Nr. 2) und bestimmte darin die Menge der Schwefelsäure, der Kalkerde und Magnesia, so wie der organischen Substanzen. Die

*) Ob er eine noch grössere Mächtigkeit besitzt, ist mir, eben so was weiter unter ihm liegt, bis jetzt noch unbekannt.

Tabelle Nr. VIII bringt die hierher gehörigen analytischen Daten.

Tabelle Nr. VIII.

Der Untergrund des Torflagers von Rathshof (bei 120° C. getrocknet) enthielt in 100 Theilen:

	Schicht Nr. 1.	Schicht Nr. 2.
Schwefelsäure	0,309	0,580
Kalkerde	2,124	1,534
Magnesia	2,150	1,614
Organ. Substanzen	2,220	2,550

Ein Gehalt an Schwefeleisen konnte nicht nachgewiesen werden.

Ich unterlasse es, auf Betrachtungen, zu welchen die Beschaffenheit dieses Torfuntergrundes Anlass giebt, jetzt weiter einzugehen, und mache nur auf das Verhältniss der Magnesia zum Kalke aufmerksam, wie es sich in der vorstehenden Tabelle ausspricht. Man sieht, es ist mehr Magnesia als Kalk vorhanden, und zwar stellt sich, wenn man von der gefundenen Kalkerde diejenige Menge abzieht, welche mit der Schwefelsäure Gyps bildete, das Ueberwiegen von Magnesia (wie der übrige Kalk als kohlensaures Salz vorhanden) nur um so greller heraus.

Setzt man voraus, dass das Material dieses Untergrundes aus der Zerstörung früher fester Gesteinsmassen hervorging, wobei es im Augenblick gleichgiltig sein mag, ob solcher Process an demselben Orte vor sich ging, wo das Zersetzungsproduct jetzt noch gefunden wird (wie bei dem Torfmoore von Awandus), oder ob letzteres forttransportirt und erst später an seiner jetzigen Lagerstätte deponirt ward (wie wahrscheinlich bei dem Torflager von Rathshof), so ist es jedenfalls im höchsten Grade bemerkenswerth, dass die hier betroffenen Zersetzungsproducte dolomitischer Kalksteine verhältnissmässig reicher sind an kohlensaurer Magnesia, als der noch feste und unzersetzte Kalkstein. So oft ich anderwärts Gelegenheit gehabt habe, die Zersetzungs- und Verwitterungsproducte der Dolomite und dolomitischen Kalksteine zu untersuchen, immer habe ich gefunden, dass vorzugsweise die kohlensaure Magnesia gelöst ward und ein magnesiaarmes Product zurückblieb. Nun erreicht aber

selbst in dem reinen Dolomit die Menge der Magnesia niemals die Menge des Kalkes, da sich hier das Verhältniss des kohlensauren Kalks zur kohlensauren Magnesia wie 54 zu 46 (mit Hinweglassung der Decimalstellen) gestaltet. Es muss daher einen uns bis jetzt noch unbekannten Vorgang geben, welcher den thatsächlich befundenen Reichthum unseres Torfuntergrundes an kohlensaurer Magnesia (natürlich nur im Verhältniss zu dem darin vorhandenen kohlensauren Kalk) veranlasst hat.

Zum Schluss möge man endlich noch eine Vergleichung der Resultate, welche durch die im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen der Torflager von Awandus und Rathshof erlangt worden sind, anstellen, wobei man sich des Gesichtspunktes zu erinnern hat, von welchem die ganze Arbeit ausging, nämlich womöglich durch die Aschenanalyse nachzuweisen, welcher Art die Pflanzen waren, welche zur Bildung dieses oder jenes Torflagers jetzt oder in irgend einer früheren Periode verwendet wurden, und ob namentlich bei einem und demselben Torflager zu allen Zeiten dieselben Pflanzen vegetirten.

Zur sicheren Entscheidung des letztgedachten Theiles dieser Frage, ob zu allen Zeiten bei dem Torflager von Awandus, so wie von Rathshof dieselben Pflanzen an der Torfbildung theilnahmen, scheint mir durch die vorliegenden Untersuchungen noch nicht hinreichendes Material zusammengebracht worden zu sein, da, wie gezeigt worden ist, in beiden Fällen, namentlich aber bei dem Rathshof'schen Torfe grosse Störungen stattgefunden haben, welche die erlangten Resultate trüben; und wenn ich nach der ersten älteren, allerdings unvollkommenen Untersuchung des Torflagers von Awandus annehmen zu müssen glaubte, dass dort in der That zu allen Zeiten dieselben Pflanzen wuchsen, wie wir sie heut zu Tage auch noch antreffen, so bin ich doch durch die weit umfänglichere neuere Untersuchung in dieser Ansicht schwankend geworden. Bei dem Rathshof'schen Torflager ist der Fall noch weit schlimmer; und wenn ich dennoch behaupte, dass hier nicht zu allen Zeiten dieselben Pflanzen an der Torfbildung Antheil nahmen, kann ich doch solche Behauptung nicht auf die [illegible]

chemische Analyse der Aschen der verschiedenen Schichten, sondern nur auf deren botanische Untersuchung begründen. Die Schicht Nr. 10 bestand, wie weiter oben gezeigt worden ist, fast durchaus aus Moos, während die übrigen Schichten fast nur aus Resten und namentlich wohlerhaltenen Blattscheiden von *Cyperaceen* zusammengesetzt waren.

Günstiger dagegen scheint es sich mit dem ersten Theil der Frage zu gestalten, welcher Art nämlich die Hauptmasse der Pflanzen war, welche zur Bildung dieses oder jenes Torflagers verwendet wurden. Denn stellen wir diese Frage in Rücksicht auf die beiden untersuchten Torflager von Awandus und Rathshof, so scheint es wohl keinem Zweifel unterworfen, dass es verschiedene Pflanzen gewesen sein müssen, wie man aus der nachstehenden Tabelle ersehen kann.

Tabelle Nr. IX.

Procentische Zusammensetzung der Asche des Torfes (nach Abzug der Kohlensäure):

	von Awandus im Mittel der Schichten Nr. 3, 4, 5.	von Rathshof im Mittel der Schichten Nr. 3, 4, 5, 6.
Unlösliches	4,714	4,968
Lösliche Kieselerde	0,775	1,204
Chlor	0,310	0,241
Schwefelsäure	25,570	13,646
Phosphorsäure	4,135	2,041
Eisenoxyd	17,383	4,719
Thonerde	0,678	1,250
Kalkerde	43,291	75,657
Magnesia	0,975	5,473
Kali	1,477	0,785
Natron	0,692	0,016
Summa	100,000	100,000

Bemerkung. 100 Theile des Torfes dieser Schichten enthielten durchschnittlich:

Asche	3,433	7,685

100 Theile der Asche dieser Schichten enthielten durchschnittlich:

Kohlensäure	10,736	26,104

Zur Erläuterung dieser Tabelle muss aber Folgendes bemerkt werden:

Ein Blick auf die Tabellen Nr. I und Nr. V, sowie auf Nr. II und Nr. VI belehrt uns, dass während und nach der Bildung der Torfschichten Nr. 3, 4 und 5 von Awandus, sowie Nr. 3, 4, 5 und 6 von Rathshof gröbere Störungen von aussen offenbar am wenigsten stattgefunden haben, denn nicht nur dass der procentische Aschengehalt dieser Schichten kein sehr unregelmässiger ist, so spricht noch der Umstand, dass der Gehalt der betreffenden Aschen an „Unlöslichem" keinen sehr grossen Abweichungen unterliegt dafür, dass wir es innerhalb dieser Schichten mit reinem oder „normalem" Torf (wie ich ihn nennen möchte) zu thun haben. Es sind daher, um einen Ausdruck für die Zusammensetzung der Asche dieses reineren Torfes, sowohl von Awandus wie von Rathshof zu gewinnen, die eben genannten Schichten zusammengefasst und daraus das Mittel genommen worden, wodurch noch der weitere Vortheil erzielt ward, dass kleinere Schwankungen und Unregelmässigkeiten in der Zusammensetzung der zusammengehörigen Aschen so viel als möglich ausgeglichen erscheinen. Die Tabelle Nr. IX enthält also die mittlere Zusammensetzung der Asche von 3 und respective 4 Torfschichten.

Ferner wurde bei der Berechnung dieser Tabelle die Kohlensäure der hierher gehörigen Aschen eliminirt, da, wie bei gleichem Verfahren in meiner früheren Abhandlung angeführt worden ist, nicht in jedem Fall mit Sicherheit angegeben werden kann, wie viel Kohlensäure bei dem Einäschern entwich. Endlich aber heben die vor den Zahlen stehenden Pluszeichen zur grösseren Bequemlichkeit des Lesers hervor, welcher Aschenbestandtheil in der einen oder anderen Asche in grösster Menge vorhanden ist.

Demgemäss zeigt nun die so zusammengestellte Tabelle; erstens, dass der Torf von Rathshof mehr als noch einmal so viel Asche hat als der Torf von Awandus; zweitens aber, und das ist für unseren Fall noch viel wichtiger, dass die Asche des Torfes von dem Hochmoore von Awandus reicher ist an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, sowie an Alkalien, während die Asche des Torfes von dem

Wiesenmoore von Rathshof reicher ist an Kieselsäure, Kalk und Magnesia.

Ich halte nun dafür, dass diese Verschiedenheiten lediglich bedingt sind durch die Verschiedenheit der Pflanzen, aus denen sich der Torf bildete, und es wird meine Sorge sein, durch fortgesetzte Studien an anderen Hochmooren, sowie Wiesenmooren zu prüfen, ob der oben angeführte Unterschied in der Menge sowie in der Zusammensetzung der Aschen beider Arten von Mooren ein constanter ist.

In Beziehung auf praktische Zwecke ist noch anzuführen, dass der Brennwerth des Torfes von Rathshof dem von Awandus bedeutend nachsteht*), dass ferner die gesammte untere Hälfte des Rathshof'schen Torflagers wegen grossen Gehaltes von Schwefeleisen für Kesselfeuerungen gar nicht zu gebrauchen ist, und endlich, dass der Asche des Torfes von Awandus ein viel höherer Düngerwerth innewohnt, insbesondere wegen ihres Reichthums an Phosphorsäure, Schwefelsäure und Alkalien.

Anhang.

Es ist gelegentlich der Beschreibung des Torfuntergrundes von Rathshof der Thatsache gedacht worden, dass dort die kohlensaure Magnesia in einer absolut grösseren Menge als der kohlensaure Kalk vorkommt. Ich knüpfe

*) Zum Beweis für die Behauptung, dass der Torf von Rathshof einen geringeren Brennwerth als der von Awandus besitze, theile ich die Ergebnisse der Elementaranalyse der Schicht Nr. 2 mit.

Tabelle Nr. X.

Die Torfschicht Nr. 2 von Rathshof enthielt im wasser- und aschenfreien Zustande, in 100 Theilen:

Kohlenstoff	50,32
Wasserstoff	5,13
Sauerstoff	41,20
Stickstoff	2,85
	100,00

Während der Torf von Awandus, selbst in seiner den geringsten Brennwerth besitzenden Schicht, bedeutend mehr Kohlenstoff, nämlich 56,63 p.C. enthält. Vergl. Tabelle Nr. III der früheren Abhandl.

die nachfolgende Mittheilung an, von der ich glaube, dass sie das specielle Interesse des Landwirthes in Anspruch nehmen wird.

Bekanntlich wird in allen über Bodenkunde und dergleichen handelnden Schriften so ziemlich übereinstimmend behauptet, ein grösserer Gehalt des Bodens an Magnesia (und zwar wird wohl immer damit die kohlensaure Magnesia gemeint) sei der Vegetation nachtheilig. Diese Behauptung wird von dem Einen dem Anderen nachgesprochen, ohne dass dafür Beweise vorgebracht werden.

Es hat schon lange dieser Gegenstand meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen, und ich habe bei meinen Nachforschungen gefunden, dass der Engländer Tennant der Erste gewesen zu sein scheint, von welchem solche Behauptung ausgegangen ist. Wenigstens liest man bei Davy*) Folgendes:

„Die wichtigste Thatsache, mit welcher wir innerhalb der letzten Jahre in Rücksicht auf die Wirkung des Kalks (als Bodenbestandtheil, sowie als Düngungsmittel) bekannt wurden, verdankt man Herrn Tennant. Man wusste längst, dass eine besondere Art von Kalkstein in verschiedenen Gegenden des Nordens von England vorkommt, welcher im gebrannten und gelöschten Zustande dem Ackerboden in bedeutender Menge beigemischt, Unfruchtbarkeit erzeugt, oder doch die Erträge für mehrere Jahre ansehnlich schwächt. Herr Tennant hat nun durch die chemische Untersuchung dieser Kalksteinart im Jahre 1800 dargethan, dass sie sich durch einen Gehalt von Magnesia von dem gewöhnlichen Kalkstein unterscheidet; und durch verschiedene Experimente bewies er, dass dieser Körper der Vegetation nachtheilig sei, wenn er im gebrannten Zustande in grösserer Menge zur Düngung verwendet wird. Unter gewöhnlichen Verhältnissen jedoch ist die Düngung mit aus magnesiahaltigem Kalkstein gewonnenem Kalke, wenn in mässiger Quantität angewendet, auf den fruchtbaren Feldern in Lei-

---

*) Vergl. „*Elements of agricultural Chemistry by Sir Humphry Davy*. New-York 1815. p. 20.“ Ebenso ist Weiteres über Tennant's Versuche auf p. 287 nachzulesen.

cestershire, Derbyshire und Yorkshire von gutem Erfolge; und man würde ihn vielleicht in grösseren Quantitäten auf solchen Bodenarten anwenden können, welche reich an Humus sind. Kohlensaure Magnesia (so fährt Davy fort) scheint keinen nachtheiligen Einfluss auf die Vegetation auszuüben u. s. w." — Später, an anderen Stellen desselben Buches, kommt Davy wiederholt auf diesen Gegenstand zurück, und aus Allem geht schliesslich hervor, dass er der Meinung ist, nur ätzende Magnesia, nicht aber kohlensaure Magnesia könne nachtheilig einwirken.

Bei solcher Lage der Dinge war es höchst wünschenswerth, etwas Weiteres und Positives über diesen Gegenstand in Erfahrung zu bringen. Vielleicht, dass es die nachstehende Beobachtung zu thun im Stande ist.

Vor längerer Zeit bereits schrieb mir ein früherer Zögling unserer Universität, jetzt Verwalter eines grossen Gutes im Poltawa'schen Gouvernement, wie folgt: „Erlauben Sie, dass ich Sie mit der Bitte belästige, Erde von unserem Salzboden (Солонцы) zu analysiren. — — — Die Stellen solchen Salzbodens finden sich in bedeutender Menge in der ganzen Umgegend; wie weit sie sich ins Poltawa'sche hineinstrecken*) kann ich nicht angeben, im Tschernigow'schen gehen sie, so viel ich habe erfahren können, bis an die Grenze der Kieferregion, sind also so weit verbreitet, wie der Tschernosem geht. Ob die grossen Солонцы der südlichen und namentlich der östlichen Gouvernements von derselben Natur sind, wie die hiesigen, ist mir unbekannt. Jedenfalls wäre eine genaue Analyse derselben ein ebenso schätzbarer Beitrag zur wissenschaftlichen Bodenkunde, wie ein Fingerzeig für die Praxis. In dem von mir verwalteten Vermögen habe ich allein in diesem Jahre auf circa 100 Dessjätinen Arbeit und Saat verschwendet, indem auf dem Salzboden die Saat zum Theil gar nicht aufging, zum Theil bald nach dem Aufkommen vergilbte und ausging, zum Theil kümmerlich blieb und nicht zur Reife kam, während

*) Das Gut *Parafijewka* liegt hart an der Grenze des Poltawa'schen Gouvernements.

dicht nebenbei und zwischen ihnen das Getreide mannshoch stand."

„Die Eigenthümlichkeiten unserer Солонецъ, im Kurzen zusammengefasst, sind folgende:"

„Der Boden ist tief, schwarz*) — bis auf 1 Arschin — locker (an anderen Orten aber soll er bei trocknem Wetter sehr hart werden), warm, mit durchlassendem Untergrund, dessen Beschaffenheit aus beifolgender Probe zu ersehen; kurz, physikalisch ist kein Unterschied zu bemerken zwischen ihm und dem daneben liegenden, ausserordentlich fruchtbaren Boden. Auswitterungen von einem weissen Salz beobachtet man auch auf fruchtbarem Boden, *vielleicht* aber in etwas geringerem Grade."

„Winterkorn (Roggen) kommt am wenigsten fort, besser Sommerkorn, am besten Runkelrüben. Dabei aber ist, wie eben gesagt, zu bemerken, dass das Getreide, wenn überhaupt, spät und kümmerlich aufgeht, klein und kränklich sich zeigt, und nicht reift, sondern grün bleibt. Runkelrüben gehen ebenfalls kümmerlich auf, kränkeln anfangs, erholen sich später aber oft und erreichen dann eine ausserordentliche Grösse. Die Säfte aus diesen Rüben lassen sich schwer verkochen. Genauere Beobachtungen und Untersuchungen über die Bestandtheile derselben sind nicht angestellt."

„Als Unkraut finden sich auf diesem Salzboden hauptsächlich Meldenarten, jedoch auch diese kränkelnd. Auf unbebautem Boden sind überhaupt die Солонцы schwer zu erkennen, da sie mit den gewöhnlichen Gräsern bewachsen sind, die aber stets klein bleiben."

„Schafe sollen die Erde mit der grössten Gier fressen etc."

„Die beifolgenden Proben von gutem und schlechtem Boden gehören, nach Entfernung der Pflanzen, der Ackerkrume bis zu 10 Zoll Tiefe an. Beide Proben sind von nur wenige Arschinen von einander entfernten Localitäten entnommen u. s. w.; u. s. w."

Die nachstehende Tabelle bringt die Resultate der chemischen Untersuchung dieses Bodens**).

---

*) Nach dem Original.

**) Diese Untersuchung wurde in dem hiesigen agrikultur-chem. Laboratorium von dem stud. oec. Hrn. v. Arpshofen ausgeführt.

Tabelle Nr. XI.

100 Theile schwach geglühten Tschernosem aus dem Poltawa'schen Gouvernement enthielten (nach Abzug der Kohlensäure):

	im fruchtbaren Boden.	im unfruchtbaren Boden (Salzboden).
Unlösliches	87,732	87,624
Lösliche Kieselsäure	5,524	4,971
Chlor	0,003	0,005
Schwefelsäure	0,077	0,070
Phosphorsäure	0,609	0,193
Eisenoxyd	1,834	1,728
Thonerde	2,560	2,561
Kalkerde	0,887	1,091
Magnesia	0,403	1,459
Kali	0,301	0,238
Natron	0,070	0,060
Summa	100,000	100,000

Bemerkung. 100 Theile desselben Bodens enthielten:

Kohlensäure	0,119	0,760

100 Theile des ungeglühten aber bei 115° getrockneten Bodens enthielten:

Humus	7,915	6,760

Wir haben hier an diesem „Salzboden" das sehr merkwürdige Beispiel eines Bodens, in welchem die Magnesia den Kalk überwiegt, und ich vermag den Grund der üblen Eigenschaften dieses Bodens nur in seinem grossen Gehalt an kohlensaurer Magnesia zu erkennen. Bei der, gegenüber dem kohlensauren Kalke, leichteren Löslichkeit der kohlensauren Magnesia in der mit Kohlensäure imprägnirten Bodenfeuchtigkeit wird durch so entstandene concentrirte Magnesialösung der endosmotische Process der Pflanzenernährung gestört. In anderen Fällen geschieht das Nämliche durch concentrirte Gypslösungen, wie bei dem von mir aus dem Taurischen und Jekaterinoslaw'schen Gouvernement mitgebrachten und theils von mir selbst, theils ven Herrn Pawlowitsch untersuchten „Salzboden"; in wieder anderen Fällen durch Chlornatrium; und endlich kann dasselbe durch kohlensaures Eisenoxydul geschehen. Ueberall wird durch Zuführung einer concentrirten Lösung irgend eines der genannten Salze der endosmotische Process gestört, und überall ist die Folge davon Unfruchtbarkeit des Bodens, wenigstens Unfruchtbarkeit für gewisse Pflanzen.

LXVI.
Ueber den in den sauren Früchten enthaltenen Zucker.

Von
H. Buignet.

(Compt. rend. t. LI, p. 894.)

1) Die sich gewöhnlich in den sauren Früchten vorfindende Zuckerart ist Rohrzucker ($C_{12}H_{11}O_{11}$), welcher durch seine Eigenschaften und sein Drehungsvermögen mit dem aus dem Zuckerrohr und den Runkelrüben gewonnenen identisch ist.

2) Während des Reifens der Früchte ändert sich dieser Zucker allmählich in intervertirten Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) um, welcher zufolge seiner Eigenschaften und seines Drehungsvermögens mit dem durch Einwirkung von Säuren oder Fermenten auf Rohrzucker erhaltenen identisch ist.

3) Untersucht man den Zucker zur Zeit der vollständigen Reife, so findet man ihn in den verschiedenen Früchten verschieden zusammengesetzt, indem er bald nur aus intervertirtem Zucker, wie in der Weintraube, den Johannisbeeren, der Feige, bald aus einem veränderlichen Gemenge von Rohrzucker und intervertirtem Zucker, wie in den Ananas, Aprikosen, Pfirsichen, den Aepfeln, Birnen etc., besteht.

4) Der Grund dieser Verschiedenheiten liegt nicht in der Sauerheit der Früchte. Die Erfahrung beweist, dass die organischen Säuren nach Verhältniss ihrer relativen Menge, des Zustandes ihrer Verdünnung und der niedrigen Temperatur, bei der sie wirken, nur eine geringe intervertirende Wirkung auf den Rohrzucker haben. So enthält die Citrone, die so sehr sauer ist, mehr als ein Viertel ihres Zuckers als Rohrzucker, während die Feige, welche kaum sauer ist, nur intervertirten Zucker enthält. Ebenso findet sich in dem Zucker der Aprikose, Pfirsiche, Mirabellen-Pflaume gegen 70 p.C. Rohrzucker, während sich nicht

eine Spur davon in den Weintrauben und Kirschen findet, deren Säure doch sehr gering ist.

5) Die Verschiedenheiten, welche die relativen Mengen dieser beiden Zuckerarten darbieten, scheinen durch den Einfluss einer stickstoffhaltigen Materie hervorgerufen zu werden, welche die Rolle eines Glykose bildenden Fermentes spielt, ähnlich dem von Berthelot neuerdings aus der Bierhefe gewonnenen. Zerquetscht man die Johannisbeeren und zieht sie mit kaltem Wasser aus, so erhält man eine Flüssigkeit, welche in der Kälte den in dem Fruchtsafte enthaltenen Rohrzucker intervertirt.

6) Vergleicht man die Wirkung der Säure und des Fermentes in demselben Fruchtsafte, indem man in einem Theile desselben das Ferment durch Alkohol fällt, im andern die freie Säure durch kohlensauren Kalk neutralisirt, so zeigt sich, dass im ersteren Falle der Zuckerstoff längere Zeit keine merkliche Veränderung erleidet, während er im zweiten Falle vollständig umgewandelt wird, selbst nach Verlauf von 24 Stunden.

Dasselbe zeigt sich bei den Bananenfrüchten, welche in ihrem Safte zu keiner Zeit der Vegetation eine Spur freier Säure enthalten. Und dennoch war in den künstlich gereiften Bananen zwei Drittel als intervertirter Zucker vorhanden.

7) Zwischen dem Rohrzucker und dem intervertirten Zucker findet eine so innige Verwandtschaft statt, dass man nur mit vieler Mühe sie von einander trennen kann. So verliert der Rohrzucker seine Krystallisirbarkeit, wenn mit ihm die geringste Menge intervertirter Zucker vorkommt. Bleioxyd, welches auf beide Zuckerarten im freien Zustande sehr verschieden wirkt, übt, wenn sie gemischt sind, auf beide die gleiche Wirkung aus.

8) Man scheidet den Rohrzucker am besten nach dem von Peligot zur Analyse der Melasse angewendeten Verfahren aus den Früchten ab, indem man durch Kochen ein Kalksaccharat erzeugt und dieses durch Kohlensäure zersetzt. Hierbei krystallisirt der Zucker häufig nicht und wird auch nicht in genügender Menge erhalten, wenn man nicht mehrmals mit Kalk behandelt und die syrupartige

Lösung mit Alkohol auszieht, aus dem er sich abscheidet. Auf diese Weise erhielt ich den krystallisirbaren Zucker aus der Pfirsiche, der Aprikose, der Pflaume, dem Apfel etc.

9) Die reichliche Menge der in den Pflanzen vorhandenen Stärke lässt vermuthen, dass sie die eigentliche Quelle des Zuckerstoffes in den Früchten ist. Man kann sie aber weder durch das Mikroskop, noch durch Jodwasser in den unreifen Früchten nachweisen. Andererseits ist der Zucker, welcher aus Stärke durch künstliche Umbildungen entsteht, eine um 33^0 nach Rechts drehende Glykose, während der in den sauren Früchten vorkommende Zucker entweder ganz oder theilweise intervertirter Rohrzucker ist.

10) In den grünen Früchten ist ein Stoff enthalten, welcher Jod noch energischer absorbirt als die Stärke und damit eine farblose Verbindung bildet. Dieser Stoff hat adstringirende Eigenschaften und scheint den meisten seiner Eigenschaften nach dem Tannin nahe zu stehen. Man kann ihn ebenso leicht wie die Zuckerart selbst bestimmen und findet ferner, dass zu verschiedenen Zeiten des Reifens seine Menge in dem Maasse abnimmt, als sich die Menge des Zuckers vermehrt.

11) Fügt man dem Safte einer grünen Frucht so viel Jod zu, als er aufnehmen kann, so scheidet sich eine Verbindung von Jod und diesem adstringirenden Stoffe aus, welcher nach dem Auswaschen mit verdünnten Säuren bei geeigneter Temperatur Zucker bildet.

12) Der aus dem Gerbstoff der Galläpfel durch verdünnte Schwefelsäure entstehende Zucker drehte nach Rechts und zwar ebenso stark wie die Glykose der Stärke. Der aus dem Gerbstoff der grünen Früchte unter denselben Umständen entstehende Zucker drehte gleichfalls nach Rechts und ist identisch mit dem Stärkezucker.

13) In den grünen Bananen findet man stets viel Stärke und Gerbstoff, welche beide gleichzeitig abnehmen, so dass sich zuletzt keine Spur beider in den reifen Bananen vorfindet. Der an ihrer Stelle auftretende Zucker ist Rohrzucker.

14) Es besteht daher eine wesentliche Verschiedenheit zwischen den künstlichen Methoden der Zuckerbildung aus Tannin oder Stärke und den Umwandlungen in der Natur.

Ebenso existirt eine sehr grosse Verschiedenheit zwischen dem zuckerartigen Stoffe der Früchte, je nachdem er sich unter dem Einflusse vegetativer Kräfte oder ohne diese gebildet hat und der Versuch zeigt, dass der in vom Baume getrennten Bananen sich bildende Zucker nicht Rohrzucker, sondern intervertirter Zucker ist.

LXVII.
Ueber die Stärke in unreifen Früchten.

Von
Payen.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. t. LIII, p. 813.*)

Es ist vielfach angenommen worden, dass man in den unreifen Früchten durch unsere bekannten Mittel, das Jod und das Mikroskop, keine Stärke nachweisen könne. Im Nachfolgenden werde ich zeigen, dass diese Nachweisung selbst in den verschiedensten Theilen derselben Frucht und zu allen Zeiten der Entwicklung, ja selbst beim Eintritt der Reife leicht gelingt.

Man schneidet eine dünne Scheibe parallel zur Achse der zu untersuchenden Frucht ab, bringt diese augenblicklich in Wasser, um die Wirkung der Luft auf die sich färbenden Substanzen zu verhindern und alle löslichen Stoffe zu entfernen, welche Jod absorbiren könnten.

Nachdem man vollständig mit Wasser ausgewaschen hat, legt man die Scheibe in eine wässrige, schwach mit Alkohol versetzte Jodlösung während 1—2 Stunden, bis sich die Färbung zeigt.

Auf solche Weise präparirte Scheiben von Aepfeln, Birnen, Quitten im ersten Viertel und in der Hälfte ihrer Entwicklung zeigen eine sehr intensive blaue und violette Färbung, ein Beweis für die reichlichen Stärkeablagerungen unter der Epidermis, dann im ganzen Zellgewebe des Pericarpiums u. s. w.

Bei Beobachtung der Stärke eines halbreifen Apfels unter dem Mikroskop zeigte sich, dass unter diesen Stärkekörnern viele gruppenweise zu zweien oder dreien vereinigt sind. Ich sah bei Birnen, dass bei herannahender vollkommener Reife Stärkekörner nahe dem Fruchtstiel und im grössten Theil des Pericarpiums vollständig verschwanden, während sie sich noch nahe der Epidermis und nahe dem Kernhaus zeigten.

Aehnliche Beobachtungen machte ich an fast reifen Quitten (*Cydonia vulgaris*), und besonders schön, wenn durch Alkohol vorsichtig die grosse Menge gelbe Substanz entfernt worden ist, welche sie enthalten. Man lässt alsdann die Scheiben trocknen, durchtränkt sie nun mit Wasser und darauf mit der wässrigen Jodlösung und sieht so leicht die letzten Spuren von Stärke in diesen Früchten, die immer unvollständig reif in unserm Klima gepflückt werden.

Schon früher (1849) habe ich nachgewiesen, dass der Entstehung der grössten Menge Zucker in den Stengeln und Blättern der jungen Zuckerrohrpflanzen eine Bildung von Stärke vorangeht. Hier scheint aber die Stärke nur secernirt zu werden, um nacheinander aus einem Gewebe ins andere überzugehen und dann den bleibenden Zustand der Cellulose anzunehmen.

Schliesslich bemerke ich noch, dass, so einfach und leicht die Versuche sind, welche die Gegenwart, sowie die Veränderungen und die Menge der Stärke in den Pflanzenzellen nachweisen, man dabei doch immer zu beobachten hat, dass die Reaction verdeckt werden kann durch die gefärbten oder färbenden Stoffe und durch die stickstoffhaltigen Körper, ja nach Buignet's Beobachtungen selbst durch andere fremde Stoffe, welche die Fähigkeit haben, Jod energisch zu absorbiren und sich damit mehr oder weniger intensiv orangegelb zu färben. Eine andere Ursache zu Irrungen kann endlich eine specielle Eigenschaft der stärkeartigen Substanz selbst sein, wenn sie z. B. in sehr kleinen Körnern wenig zusammengehäuft vorkommt und dann fähig ist, das Jod, welches die Substanz violett färbt, freiwillig wieder abdunsten zu lassen. Diess ist z. B. bei der Stärke des Cacao der Fall, die vorzüge-

schickten Chemikern verkannt worden ist, obwohl ihre Menge 10 p.C. der entschälten Bohne beträgt.

Diese Eigenthümlichkeit der normalen Cacaostärke erleichtert die Auffindung von gewöhnlicher Stärke in Cacaopräparaten, indem die gewöhnliche Stärke die blaue Färbung behält.

LXVIII.

Ueber das Acetylen im Leuchtgase.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. LIV, p. 1070.)

1) Das Acetylen ist im Leuchtgase enthalten, man kann es daraus als Acetylür abscheiden, und aus diesem wieder regeneriren. Ich habe so mehrere Liter reines Acetylen dargestellt, das mir bei der Analyse folgende Zahlen gab.

21 Vol. des Gases lieferten im Eudiometer 42,5 Vol. Kohlensäure unter Aufnahme von 53 Vol. Sauerstoff.

Die Eigenschaften dieses Acetylens sind dieselben wie die des auf andere Weise erhaltenen. Die Gegenwart des Acetylens im Leuchtgas erklärt sich übrigens leicht, denn es bildet sich bekanntlich bei Rothglühhitze.

2) Die Menge des Acetylens im Leuchtgas ist sehr gering, sie übersteigt kaum einige Zehntausendtel und doch ist es nicht ohne Einfluss auf Leuchtkraft und Geruch des Leuchtgases.

Die Zusammensetzung des Acetylens C_4H_2 ist dieselbe wie die des Benzins $C_{12}H_6$, es brennt daher mit russender Flamme und eine kleine Menge desselben genügt, schwach leuchtendes Gas stark leuchtend zu machen. Es ist in dieser Hinsicht viel wirksamer als das ölbildende Gas, mit dem es bisher verwechselt wurde.

3) Auch der Geruch des Acetylens verdient einige Aufmerksamkeit; es ri[illegible] ristischen

von allen im Leuchtgas vorhandenen Gasen. Der Geruch des Leuchtgases wird hauptsächlich durch 4 Substanzen bedingt:

a) Durch das Acetylen, dessen unangenehmer Geruch ganz besonders specifisch ist; man braucht dasselbe nur mit Spuren von Schwefelkohlenstoff zu mischen, um ganz und gar den stinkenden Geruch des Leuchtgases hervorzubringen.

b) Durch den Schwefelkohlenstoff und durch die schwefelhaltigen Producte, welche dieser unter dem Einfluss der Feuchtigkeit liefert.

c) Durch das Benzin, dessen Geruch nachgewiesen werden kann, wenn man das Leuchtgas durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung, dann durch eine saure Lösung gehen lässt.

d) Durch das Naphtalin, dessen Geruch besonders in den Knieen der Röhren hervortritt, der aber weniger im bewegten Gase bemerklich ist.

Ich habe versucht, ob man Acetylen dadurch erhalten könne, dass man Wasserstoff zwischen 2 Elektroden aus Gaskohle circuliren lässt, zwischen denen der Funke eines Ruhmkorff'schen Apparats übersprang. Der Versuch gab kein Resultat, als ich lange dünne Funken anwendete, eben sowenig mit kurzen starken Funken, die ununterbrochen zwischen den zwei 1 Mm. entfernten Elektroden von gereinigter Gaskohle übersprangen; es entstand auch kein Acetylen nach Einschaltung einer grossen Leidnerflasche. Dagegen entstand eine Spur (unter $\frac{1}{50}$ Mgrm. während 1 Stunde) der Verbindung bei Anwendung nicht gereinigter Gaskohle. Man müsste aber den Versuch 50—60 Stunden andauern lassen, um nur 1 C.C. Acetylen auf solche Weise zu erhalten.

Der Funke des Ruhmkorff'schen Apparats und gereinigte Kohle geben also kein Acetylen, ein Umstand, der Niemanden befremdend vorkommen wird, wenn man bedenkt, wie gross der Unterschied im Wärmeeffecte ist zwischen diesen Funken und dem Bogen einer Volta'schen 50 Elementen.

LXIX.
Ueber die Synthese des Acetylens.

Von
Berthelot.

(Compt. rend. t. LIV, p. 1042.)

Bei Wiederholung meiner Versuche über die Synthese des Acetylens mit verschiedenen Varietäten von Kohle, wie Holzkohle und natürlichen Graphit, erhielt ich folgende Resultate.

Holzkohle (von Faulbaum) wurde durch 6stündiges Erhitzen bis fast zur Weissgluth in einem Strome von Chlor von Wasserstoff befreit und dann als Elektroden angewendet. Sie leitet die Elektricität genügend, obwohl ihre ausserordentlich poröse Structur hindernd auf Volumen und Glühhitze des elektrischen Bogens wirkt.

Liegt die Temperatur unter der hellen Weissgluth, so entsteht kein Acetylen, hat man aber die Kohlen genügend von einander entfernt, so erscheint der Lichtbogen in seinem normalen Glanze und es bildet sich continuirlich Acetylen. Die Erzeugung des Acetylens geht jedoch mit gereinigter Holzkohle viel schwieriger vor sich als mit Gaskohle, obwohl die Holzkohle wegen ihrer Structur dazu geeigneter erscheint. Diese Verschiedenheit erklärt sich aber aus dem Umstande, dass es viel schwieriger ist, eine so wenig compacte Kohle in einem Gasstrome eben so stark zu erhitzen wie eine dichte Kohle.

Auf gleiche Weise und während gleicher Zeit gereinigter natürlicher Graphit verhält sich fast ganz wie Gaskohle, er scheint nur etwas weniger gut leitend zu sein. Als der elektrische Bogen zwischen 2 Polen aus Graphit in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugt wurde, bildete sich reichlich Acetylen, die Enden der Pole verloren ihren Glanz und bedeckten sich mit schwarzer amorpher Kohle, ähnlich dem Russ.

Bei dieser Gelegenheit machte ich auch Versuche, den Kohlenstoff mit andern Elementen zu verbinden. Es wurde

Chlor, Jod, Brom zwischen die Pole aus Kohle gebracht, während der Funken überschlug, dabei aber keine chemische Einwirkung beobachtet. Versuche, ob sich der Kohlenstoff auf solche Weise direct mit dem Stickstoff verbindet, wie Morren 1859 bei seiner Untersuchung über das Cyan angab, führten mich zu folgenden Resultaten.

Gaskohle, nicht durch Chlor gereinigt, gab in Gegenwart von $\frac{1}{2}$ Liter trocknem und langsam circulirendem Stickstoff ungefähr 4 Mgrm. Cyan oder vielmehr Cyanammonium; durch Chlor gereinigte Gaskohle gab mit 1 Liter Stickstoff nur unwägbare Spuren dieser Verbindung. Es gelang mir also nicht, reinen Kohlenstoff mit reinem Stickstoff durch die Elektricität zu verbinden und die entgegengesetzten Resultate Morren's haben vielleicht ihren Grund in der Gegenwart von theerigen oder salzigen Verunreinigungen der Gaskohle oder von ein wenig Feuchtigkeit oder Sauerstoff im Stickstoff.

Die Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff durch den elektrischen Funken zu Ammoniak ist schon längere Zeit bekannt.

LXX.

Notizen.

1) Forcherit.

Mit diesem Namen hat Herr Prof. Auhhorn*) einen in Steiermark vorkommenden gelben Opal bezeichnet. Herr Richard L. Maly, med. cand., hat denselben näher untersucht und der Red. dieses Journ. Folgendes darüber mitgetheilt.

Das Mineral findet sich bei Reittelfeld in Obersteier zunächst der sogenannten Holzbrückenmühle in einem Steinbruche.

*) Wienerzeitung, Abendblatt vom 11. Juli 1860.

Sein Muttergestein ist quarzreicher Gneus, in welchem es vielfach sich kreuzende Gänge bildet.

Meist kommt es in 1—3''' dicken Platten vor, die leicht vom Muttergestein abspringen; seltener in nierenförmigen Massen von schlackenartigem Aussehen u. s. w.

Es ist amorph, spröde, von muschligem Bruch, besitzt die Härte des Opals, ist durchscheinend und zeigt etwas Fettglanz und das spec. Gew. 2,17. Die Farbe ist orangegelb in verschiedenen Schattirungen. Einzelne Schichten sind auch fast weisser Opal.

Das fein gepulverte Mineral wurde mit Fluorwasserstoff aufgeschlossen; nachdem das Siliciumfluorgas entwichen war, blieb ein gelber pulvriger Körper zurück, der sich gänzlich in kohlensaurem Ammon auflöste und als Schwefelarsen erkannt wurde. Als das Mineral in kleinen Stücken in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt wurde, entwichen unter heftiger Decrepitation Wasserdämpfe, und es bildete sich an einer kalten Stelle unter Lichterfärbung des Minerals ein Sublimat von Schwefelarsen.

Wurde das Mineral gepulvert, und in einer schiefliegenden Röhre langsam geröstet, so konnten Wasserdämpfe und schweflige Säure bemerkt werden, und es entstand ein weisses Sublimat unter gleichzeitigem Auftreten von Knoblauchgeruch.

Auf der Kohle erhitzt, decrepitirten die Mineralstücke, ihr Pulver wurde weisslich, und Knoblauchgeruch bemerkbar. Mit Soda schmolz es unter Aufbrausen zusammen, und die geschmolzene Masse gab auf Silber einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber. In der Phosphorsalzperle wurde ein Kieselskelett erhalten. Schliesslich wurde noch eine Probe des gepulverten Minerals mit Cyankalium, kohlensaurem Kali und einem Kohlensplitter zusammengeschmolzen, wobei das Arsen in Form eines Arsenspiegels auftrat.

Das Mineral besteht also aus Kieselsäurehydrat und Schwefelarsen, ausserdem enthält es eine Spur Eisen.

Es ist also ein mit wechselnden Mengen von Schwefelarsen imprägnirter und dadurch gelb gefärbter Opal.

Bemerkenswerth für das Vorkommen von Schwefelarsen ohne Begleitung von Arsenkiesen, ist die Nähe jenes

Rudolfiflötzes, wo einst eiförmige schmierige Massen von Schwefelarsen und Schwefel gefunden wurden, die Carl v. Hauer (dies. Journ. Bd. LXI) untersucht hat.

Die im Grazer Universitätslaboratorium ausgeführten Analysen einiger Exemplare ergaben 2,65—3,34 p.C. Schwefelarsen.

---

2) Ueber die Krystallform des Magnesiahydrates von Texas in Pensylvanien

bemerkt G. J. Brush (Amer. Journ. of sc. Juli 1861) mit Bezug auf Hermann's Abhandlung (d. J. LXXXII, 368) dass sowohl aus der von Auerbach ausgeführten optischen Untersuchung des von Hermann als Texalith beschriebenen Magnesiahydrates wie aus den Messungen Hermann's selbst geschlossen werden müsse, dass die untersuchten Krystalle nicht monoklinoëdrisch sein konnten. Er hält dafür, dass Hermann verzerrte Exemplare untersucht habe und versichert, dass er bei der Untersuchung von einigen Hundert Krystallen vom gleichen Fundorte dieselben entschieden hexagonal mit den Rhomboëderflächen R und $-\frac{1}{3}$R gefunden habe. Die gemessenen Winkel waren:

O : R 119°—120°, O : $-\frac{1}{3}$R 149° 40′, J : J 120°, O : J 90°.

Hiernach existirt die angenommene Dimorphie nicht und der sogenannte Texalith ist nur der gewöhnliche rhomboëdrische Brucit.

---

3) Elektrochemische Reduction von Kobalt, Nickel, Gold, Silber und Platin.

Von Becquerel und Ed. Becquerel.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. t. LV, p.* 18.)

Kobalt. Man erhält dieses Metall ziemlich rein, wenn man eine concentrirte Lösung von Chlorkobalt, der etwas Ammoniak oder Kali zugesetzt ist, um den Ueberschuss der Säure zu sättigen, durch einen schwachen Strom zersetzt. Das Metall setzt sich in warzigen Massen oder in

glatten Schichten ab, je nachdem der Strom stärker oder schwächer ist. Es ist glänzend weiss, etwas ins Eisenfarbige ziehend. Während der Zersetzung entweicht ein Theil des Chlors, der andere Theil bildet Chlorwasserstoffsäure und bleibt in der Flüssigkeit. Es tritt dabei ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit so sauer ist, dass der Glanz des Metalls verschwindet und dasselbe schwärzlich wird; man sättigt alsdann von Neuem mit reinem Alkali, am besten mit Ammoniak, weil dadurch das Metall bald wieder seinen Metallglanz annimmt. Die Stärke des Stromes, um eine cohärente Ausscheidung zu erhalten, steht im Verhältniss zur Dichte der zu zersetzenden Flüssigkeit.

Das so erhaltene Kobalt ist hart und zerbrechlich, bei geeigneter Temperatur in Wasserstoff erhitzt wird es sehr hämmerbar und kann verarbeitet werden. Bei Anwendung von geeigneten Formen kann man Cylinder, Barren und Medaillen darstellen.

Enthält die Flüssigkeit Salze von Blei und Mangan, so werden diese zersetzt und es scheidet sich Blei- und Manganüberoxyd auf der positiven Elektrode ab; Eisen bleibt grösstentheils in der Mutterlauge, denn man findet in der metallischen Ausscheidung nur Spuren desselben. Die aus der Lösung erhaltenen Cylinder und Barren sind magnetisch.

Nickel. Man wendet Lösung des schwefelsauren Nickeloxyduls an und setzt dieser Kali, Natron oder Ammoniak zu, letzteres verdient auch hier den Vorzug. Der Strom muss fast ebenso stark sein wie bei Kobalt.

Die freigewordene Schwefelsäure sättigt man mit Nickeloxydul, das man in die Lösung legt, oder durch Ammoniak; im ersten Fall behält die Lösung dieselbe Concentration, im zweiten Falle setzen sich Krystalle von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak ab, die sehr wenig löslich in reinem, aber löslich in ammoniakhaltigem Wasser sind.

Nach Verlauf einer gewissen Zeit erhält man einen glänzenden, sehr schwachgelblich weissen Metallabsatz, je nach der angewendeten Form als Cylinder etc., welche vor dem Wiederausglühen magnetische Polarität wie das Kobalt besitzen.

Die ammoniakalische und die kein Ammoniak enthaltende Lösung des Ammoniakdoppelsalzes geben gleichfalls metallisches Nickel und sie bleiben immer concentrirt, wenn man einige Krystalle des Doppelsalzes in die Schale legt, die freigewordene Säure sättigt man aber durch Ammoniak. Im letztern Falle ist die Methode ähnlich der, welche man zur Erzeugung eines galvanischen Niederschlags von metallischem Eisen anwendet.

Gold. Eine völlig neutrale und sehr concentrirte Goldchloridlösung giebt bemerkenswerthe Erscheinungen. Nimmt man ein Goldblech als positiven Pol und ein sehr schwaches Element, so scheidet sich das Gold ziemlich rasch auf dem negativen Pol ab und nimmt dessen Form an. Durch Ausglühen wird es dehnbar. Es ist also nicht nothwendig, alkalische Lösungen anzuwenden, um einen streckbaren Niederschlag zu erhalten, wohl aber muss man die Intensität des Stromes nach der Dichte der Flüssigkeit einrichten.

Silber. Für dieses Metall gilt dasselbe. Eine sehr concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und so neutral als möglich, giebt leicht einen zusammenhängenden Niederschlag durch einen genügend schwachen Strom. Eine positive Elektrode aus Silber ist zum Gelingen des Versuchs nothwendig.

Platin. Dasselbe scheidet sich schwieriger als alle genannten Metalle in zusammenhängender Form ab. Man wendet eine concentrirte und neutrale Platinlösung und als negativen Pol einen Platindraht an, um welchen die gewöhnlich in kleinen Warzen bestehende Metallausscheidung stattfindet.

Man kann also im Allgemeinen sagen, wenn man irgend eine concentrirte Metalllösung mit einem Strome zersetzt, dessen Intensität sehr schwach und der Concentration angemessen ist, erhält man keine pulvrigen, sondern zusammenhängende Niederschläge.

---

4) Ueber eine Umwandlung des Harnstoffs.

Wenn man die Formel des Harnstoffs $C_2H_4N_2O_2$ mit der des Schwefelcyanammonium NH_4, C_2NS_2 vergleicht, so sieht man, dass sie nur durch Substitution von Schwefel an Stelle des Sauerstoffs verschieden sind. Es war daher zu vermuthen, dass man durch geeignete Mittel den einen Körper in den andern überführen könne.

Um die erste dieser Umwandlungen auszuführen, liess Fleury (*Compt. rend. t. LIV, p.* 519) Schwefelkohlenstoff auf Harnstoff einwirken:

$$C_2H_4N_2O_2 + CS_2 = CO_2 + NH_4, C_2NS_2.$$

Der Harnstoff wurde in einer sehr starken Glasröhre mit einem schwachen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff und absolutem Alkohol während 36 Stunden auf 100° erhitzt; die Umwandlung ist vor sich gegangen, wenn die Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle von Harnstoff abscheidet, sie ist alsdann gelb. Man öffnet die Röhre vorsichtig unter Quecksilber, wobei eine grosse Menge Gas entweicht, hauptsächlich Kohlensäure, wie die Theorie verlangt. Die Flüssigkeit enthält, ausser einem Producte von sehr anhaftendem Zwiebelgeruch, Schwefelcyanammonium, das mit einem Eisenoxydsalz die characteristische blutrothe Färbung giebt. Beim Verdampfen zur Trockne im Wasserbade liefert sie leicht zerfliessliche Krystalle, welche mit verdünntem Kali Ammoniak entwickeln, löslich in Alkohol und Wasser sind und mit Untersalpetersäure nicht das characteristische Aufbrausen des Harnstoffes zeigen.

Die Umwandlung des Schwefelcyanammoniums in Harnstoff machte mehr Schwierigkeiten. Es war ein Körper zu suchen, der fähig ist, Schwefel zu binden und gleichzeitig die äquivalente Menge Sauerstoff abzugeben. Das Quecksilberoxyd, welches der Verf. anfangs mit dem Schwefelcyanammonium bei Gegenwart von absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzte, gab Veranlassung zur Entstehung einer noch nicht beschriebenen Verbindung, des Schwefelcyan-Quecksilberammoniums; dasselbe ist löslich in Wasser und Alkohol, krystallisirt in zerfliesslichen Nadeln und entsteht auch in der Kälte beim Zusam-

menbringen von Schwefelcyanammonium mit Quecksilberoxyd, wobei Ammoniak entweicht. Dagegen entstand bei diesem Versuche kein Harnstoff. Mit Bleioxyd erhielt der Verf. nur unlösliches Schwefelcyanblei.

Mit Silberoxyd war das Resultat ein ziemlich complicirtes: es entsteht unlösliches Schwefelcyansilber, Schwefelsilber, lösliches schwefelsaures Silberoxyd und ein Körper, der mit rother Salpetersäure reichlich Gas entwickelt, mit reiner Salpetersäure diess aber nicht thut, also ein Verhalten wie der Harnstoff hat. Der Verf. hat aber nie so viel Substanz gehabt, um den Körper krystallisirt zu erhalten, weil bei dem starken Druck in der Röhre diese mehrmals platzte. Bei dreimaliger Wiederholung des Versuchs wurde aber immer wieder die erwähnte Substanz erhalten.

---

5) Verhalten des Chlors zu wasserfreier Essigsäure.

Wenn man nach H. Gal (*Compt. rend. t. LIV, p.* 570) einen Strom vollkommen trocknen Chlorgases durch wasserfreie Essigsäure mehrere Stunden gehen lässt, während man im Wasserbade auf 110° erwärmt und dann die Flüssigkeit destillirt, so geht ein Theil über, in der Retorte aber bleibt eine krystallinische Masse.

Diese Krystalle schmelzen bei 45°, sieden bei 185° und haben die Zusammensetzung C_4H_3Cl.

Destillirt man die übergegangene Flüssigkeit im Wasserbade, so entweichen bei 55° ungefähr $\frac{3}{4}$ der Masse. Der Rest siedet erst bei 137° und ist unveränderte wasserfreie Essigsäure; das Uebergegangene zeigte alle Eigenschaften des Chloracetyls.

Hieraus kann man schliessen, dass sich die wasserfreie Essigsäure durch Chlor und bei 100° spaltet in Monochloressigsäure und in Chloracetyl, ein Resultat, was sich aus der Constitution der Essigsäure, wie sie Gerhardt aufgestellt hat, nicht voraussehen liess. Die Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_8H_6O_2 + 2Cl = C_4H_3ClO_4 + C_4H_3ClO_2.$$

---

6) Ueber einen neuen Fall des Anfressens von Blei durch einen Hautflügler

berichtet Scheurer-Kestner (*Compt. rend. t. LIII, p.* 518) Folgendes:

Ein Tragbalken einer noch nicht in Gang befindlichen Bleikammer wurde mit einer Bleiplatte von 4 Mm. Dicke bedeckt. Nach einigen Tagen bemerkte ein Arbeiter in dieser Bleiplatte ein vollkommen cylindrisches Loch und fand in dem von Blei bedeckten Holze die Larve eines Insects, das zuerst das Holz, dann das Blei durchbohrt hatte, um an die Luft zu kommen. Als diese Beobachtung gemacht wurde, war der Körper des Insects schon zur Hälfte entwickelt. Bei weiterem Suchen fanden sich noch drei solche Löcher, die Insecten zum Entschlüpfen gedient hatten. Die Ränder dieser Löcher sind rauh und wie mit einer Feile gemacht.

Das Insect, welches Kestner der Akademie vorlegte, war zu der Zeit gefunden worden, als sein Körper noch zur Hälfte in Blei stak und war mit dem Kopfe voran; das Loch hatte genau den Durchmesser des Körpers des Insectes, so dass also dasselbe nicht umwenden konnte, um zu entschlüpfen.

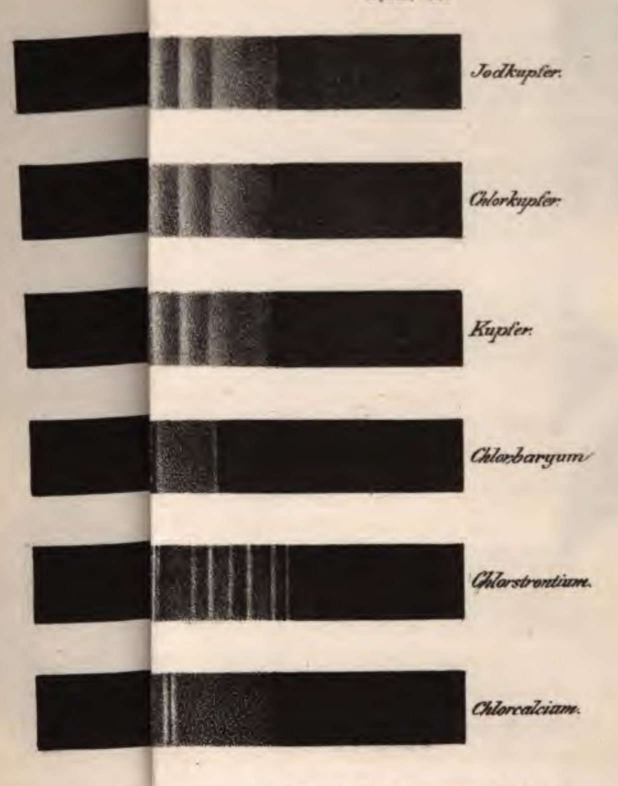
7) Phosphorsaurer Kalk in Kalksteinen.

Deherain (*Compt. rend. t. LII, p.* 738) hat einige in der Landwirthschaft angewendete Kalksteine auf einen Gehalt an phosphorsaurem Kalk untersucht und dabei folgende Zahlen erhalten:

	In 100 Th. PO_5.	$PO_5,3CaO$
Kalktuff v. Quillic, Gegend v. Lisieux (Calvados)	1,200	2,600
Mergel von Beaufour, Arrondiss. Pont l'Évêque (Calvados)	1,450	3,131
Kalkstein (Manche)	1,218	2,714
Meersand (*tangue*) Nr. 1 (Manche)	1,650	3,677
„ „ Nr. 2 „	1,639	3,653

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

Taf. I.



Jodkupfer.
Chlorkupfer.
Kupfer.
Chlorbaryum.
Chlorstrontium.
Chlorcalcium.



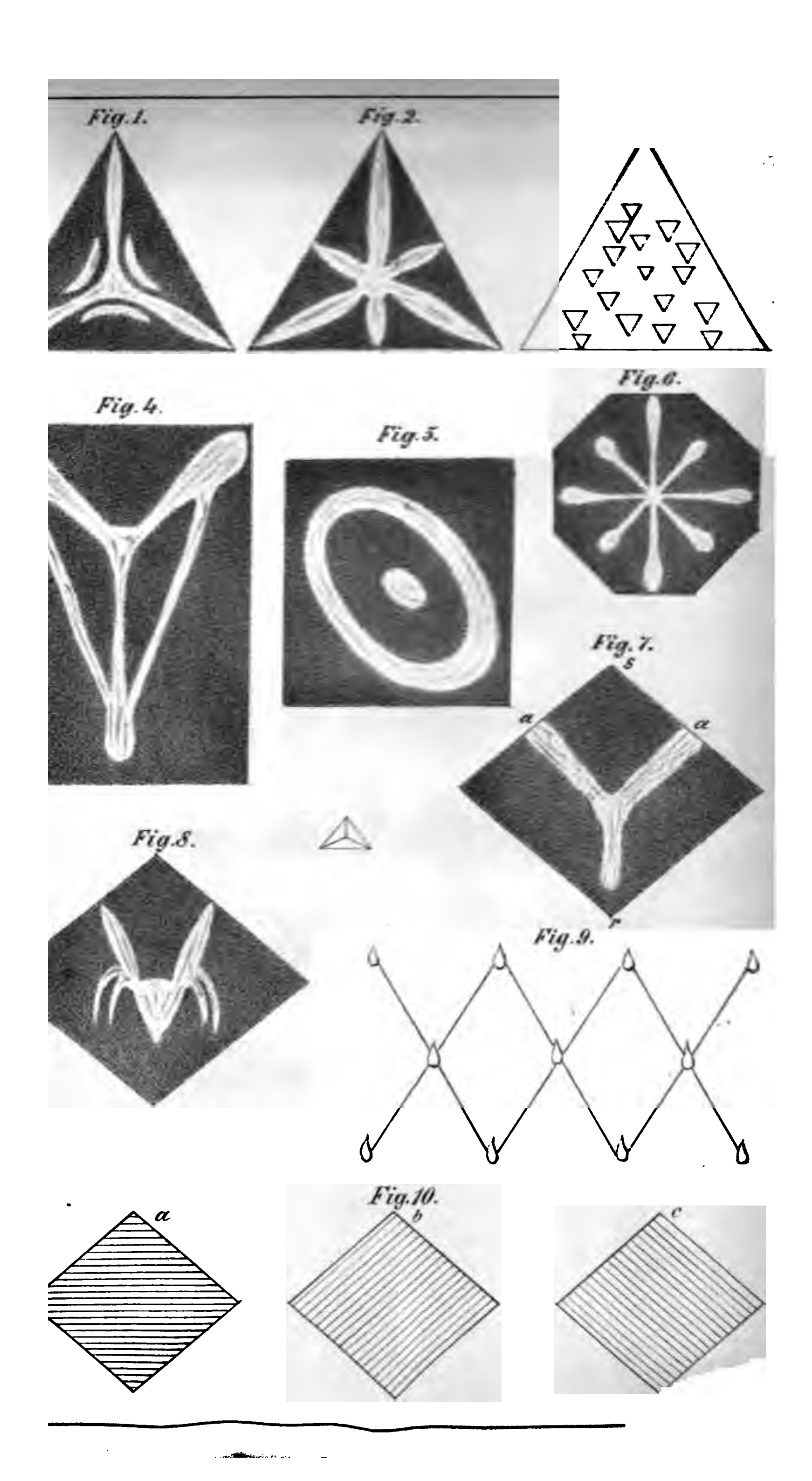


Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 4.
Fig. 5.
Fig. 6.
Fig. 7.
s
a
a
r
Fig. 8.
Fig. 9.
Fig. 10.
a
b
c



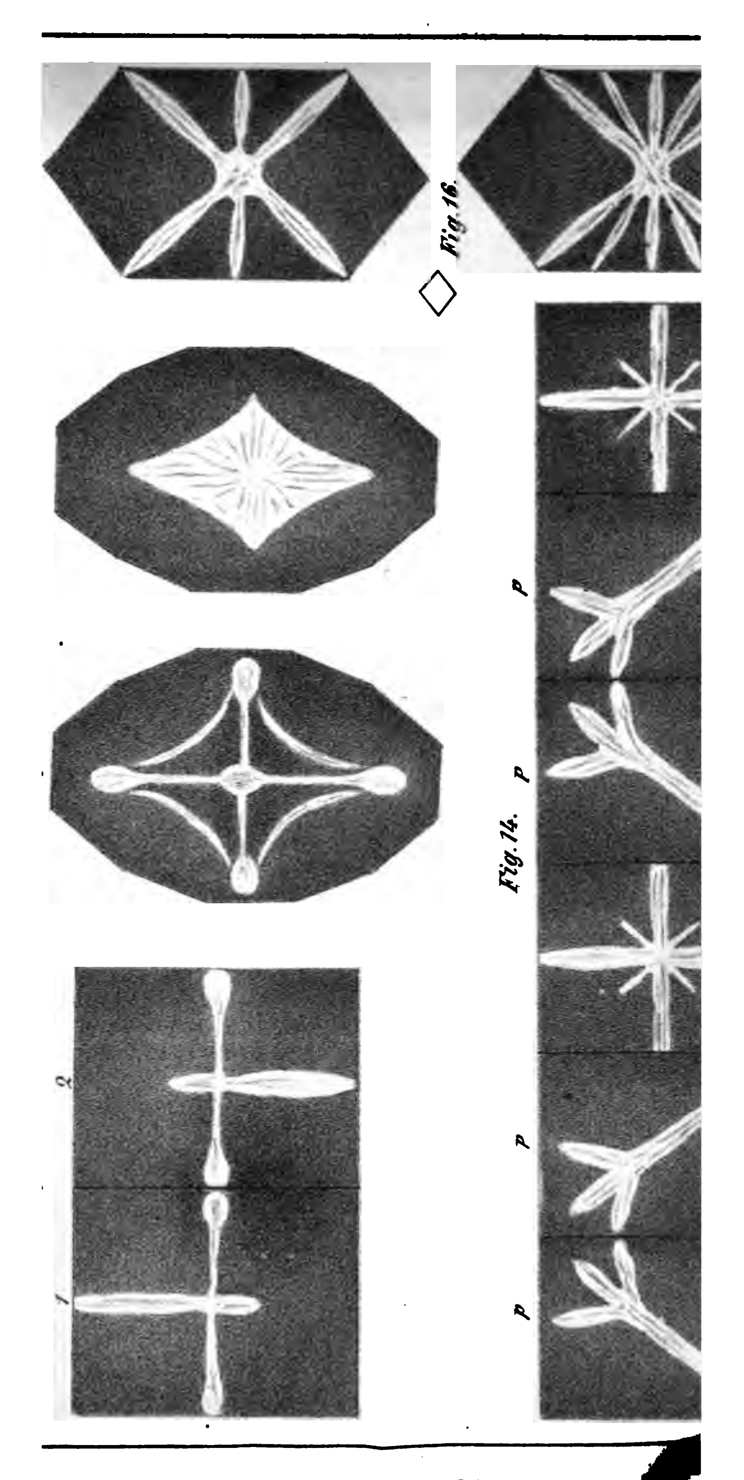


Fig. 16.
Fig. 14.
p
p
p
p
1
2



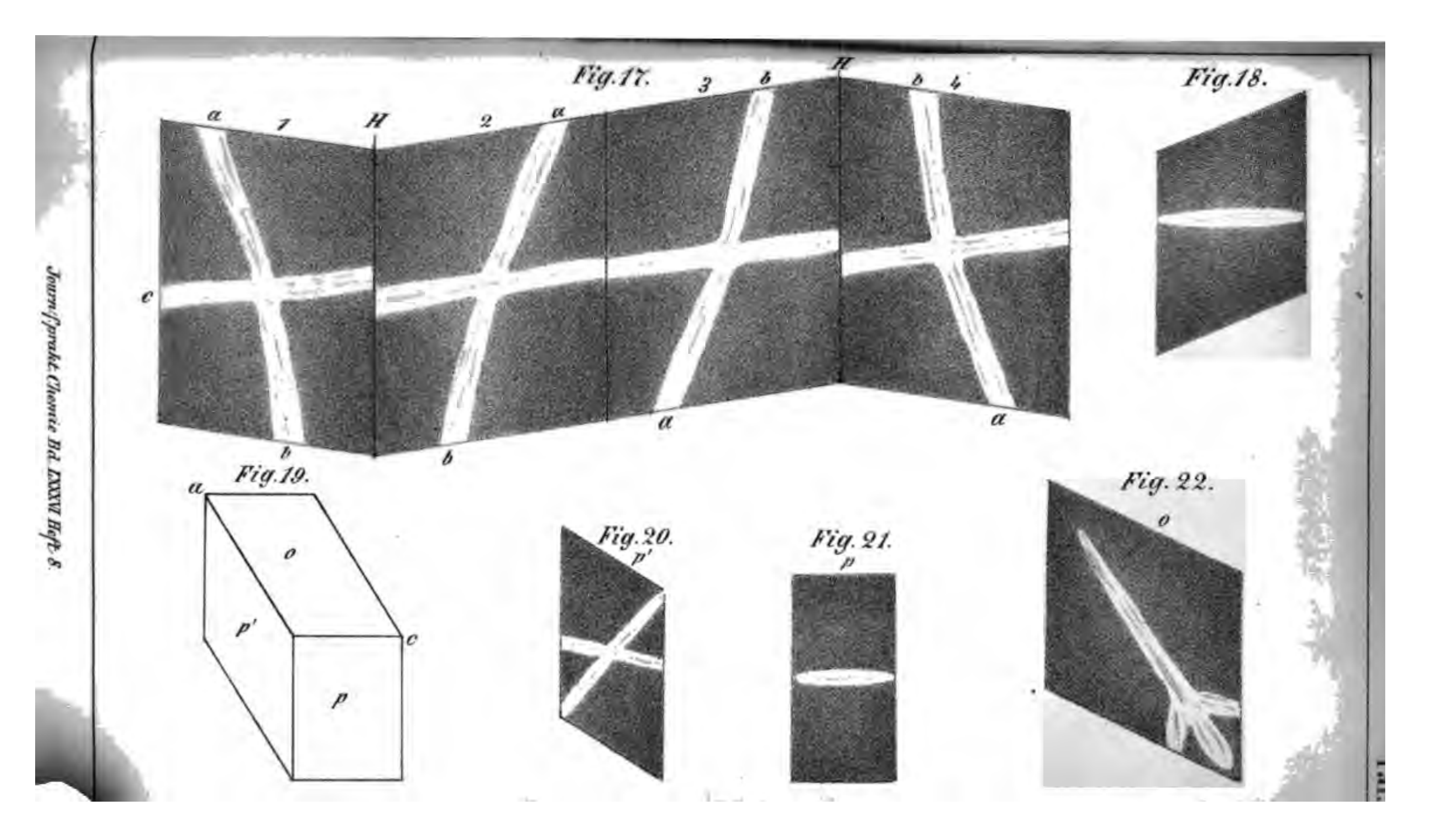


Fig. 17.

Fig. 18.

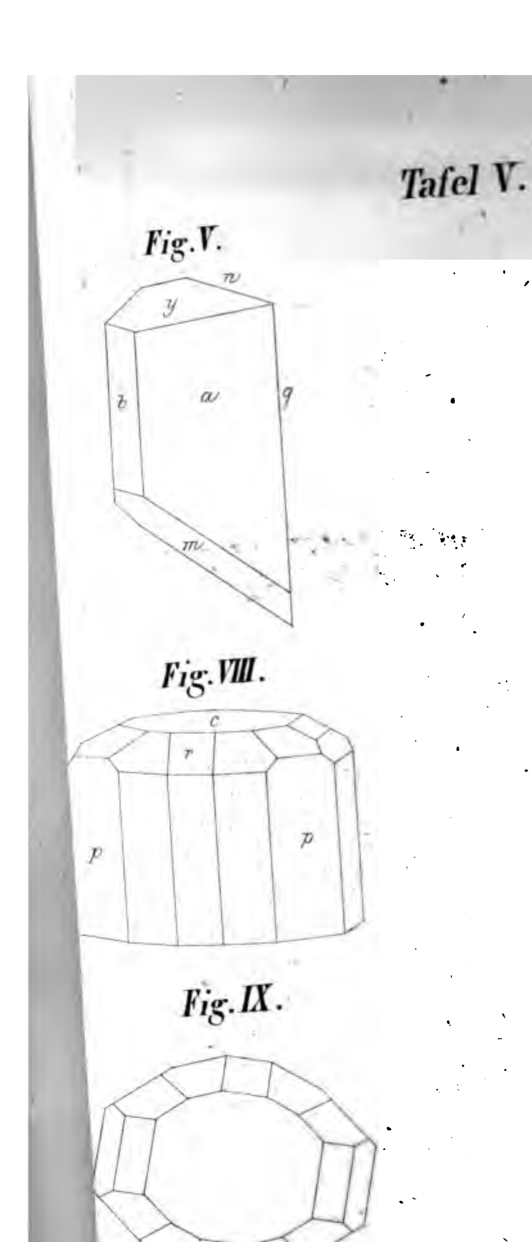
Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 21.

Fig. 22.




Tafel V.
Fig. V.
n
y
b
a
q
m
Fig. VIII.
c
r
p
p
Fig. IX.











